ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER

168. BAND, 1. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1934 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Z. physikal. Ch. (A)

Ausgegeben im Februar 1934

Printed in Germany

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM [illegible]

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Karl Schwarz, Über die Beweglichkeit des Poloniums auf und in Silber. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 19. 1. 34.)

Arne Tiselius und *Sven Brohult*, Sorption von Wasserdampf an Chabasit bei verschiedenen Temperaturen. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 1. 34.)

H. Ulich, Die Ionensolvatation und ihre Bestimmung. (Antwort auf die gleichnamige Veröffentlichung von G. Baborovsky.) (Eingegangen am 29. 12. 33.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter bei einem Umfang bis 24 Seiten 100, und von grösseren Arbeiten 50 Gratisseparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Kosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder bei denen Zeilen bzw. Seiten neu umbrochen werden, müssen den Herren Autoren belastet werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis 10% der Satzkosten. Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Bonhoeffer, Frankfurt a. M., Robert-Mayer-Str. 6

Die Leitfähigkeiten vom Titan-, Zinn- und Siliciumtetrachlorid in nichtwässerigen Lösungen[1].

Von

Eugen Wertyporoch und Bernhard Altmann.

(Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Danzig.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 12. 33.)

In der vorliegenden Arbeit sollte festgestellt werden, wie sich wasserfreie Metallchloride der vierten vertikalen Reihe des periodischen Systems $SiCl_4$, $TiCl_4$ und $SnCl_4$ in nichtwässerigen Lösungsmitteln verhalten und wie ihre Trägheit und Unbrauchbarkeit bei der Friedel-Craftsschen Reaktion auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen zu erklären wäre.

Durch Leitfähigkeitsuntersuchungen von $AlBr_3$ bzw. $AlCl_3$ in Äthylbromid[2]) und Äthylchlorid[3]) wurde festgestellt, dass das Pseudosalz $AlBr_3$ bzw. $AlCl_3$ durch Hinzutreten von Lösungsmittelmolekülen stabile und gut ionisierte Solvate von der Formel: $[Al(C_2H_5Br)_n][AlBr_3]_4$ bzw. $[Al(C_2H_5Cl)_n][AlCl_6]$ bildet. Durch Zusatz von Benzol[4]) oder alkylierten Benzolen entstehen tief rotbraune Lösungen, wobei durch Einlagerung des Kohlenwasserstoffes in das Kation ein salzartiges Komplex gebildet wird. Die Friedel-Craftssche Reaktion findet in diesem komplexen Kation statt, indem das Halogen im Halogenalkyl und der Wasserstoff im Kohlenwasserstoff durch Aluminiumhalogenid gelockert werden; durch Austritt von HCl treten die beiden Reste unter Bildung von Alkylbenzolen zusammen[5]).

Bei der Anwendung von Acylchloriden und $AlCl_3$[3]) bilden sich auch ohne Zusatz von Benzol salzähnliche, stark leitende Komplexe, weil der Carbonylsauerstoff mit seinen Nebenvalenzen auf die Komplexbildung mitwirkt. Nach Zusatz von Benzol treten charakteristische intensiv rotbraune Färbungen auf, indem das ternäre Produkt gebildet wird.

Bei den höheren Alkylhalogeniden, z. B. Propyl- und Isopropylchlorid[2]), wirkt $AlCl_3$, ausserdem HCl, abspaltend, wobei durch Ein-

[1]) IV. Mitteilung: Über Leitfähigkeiten in nichtwässerigen Lösungen. [2]) E. Wertyporoch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1369. 1930. [3]) E. Wertyporoch und T. Firla, Z. physikal. Ch. (A) **162**, 398. 1932. [4]) A. Wohl und E. Wertyporoch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1357. 1931. [5]) E. Wertyporoch und T. Firla, Lieb. Ann. **500**, 287. 1933.

lagerung von Alkylenen in die $AlCl_3$-Propylchloridsolvate starke Leitfähigkeitserhöhung und Färbung eintritt. Die gebildeten Alkylene werden dabei polymerisiert.

Die weiteren Untersuchungen zeigten, dass auch andere Metallchloride, die gelegentlich bei der FRIEDEL-CRAFTSschen Reaktion verwendet wurden, ähnliche ternäre leitende Komplexe bilden[1]).

Ähnliche Leitfähigkeitsmessungen wurden mit $AlBr_3$ in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Halogen- und Nitrobenzolen, wie auch Toluolen[2]) ausgeführt. Es wurde dabei festgestellt, dass im Benzol, Toluol und Xylolen $AlBr_3$ zwar leicht löslich ist, aber keine leitende Lösungen bildet ($\varkappa < 10^{-9}$).

Erst durch Einleiten von HCl bzw. HBr fallen dicke Öle aus, die alle drei Komponenten: Kohlenwasserstoff, $AlBr_3$ und HBr enthalten[3]). Beim langen Stehen, bei Gegenwart von Luftsauerstoff, werden alle diese Kohlenwasserstoffe weitgehend verändert, indem Hydrierungsvorgänge die Hauptreaktion darstellen[4]).

Nitroverbindungen des Benzols und Toluols lösen in grossen Mengen $AlBr_3$ leicht auf und bilden salzartige Verbindungen, z. B. $C_6H_5NO_2$, $AlBr_3$ u. a., in welchen $AlBr_3$ so fest gebunden wird, dass es als Auflockerungsmittel für Halogenalkyl nicht mehr wirkt. Nitroverbindungen lassen sich nicht alkylieren. Halogenbenzole und Toluole bilden gut dissoziierte Solvate, die bei der Verdünnung zerfallen und die molaren Leitfähigkeiten (λ) fallen ab. Die Abnahme von λ mit zunehmender Verdünnung ist weit verbreitet[5]) und tritt auch bei binären Salzen in nichtwässerigen Lösungsmitteln auf und sie ist charakteristisch für schlechte Ionisierungsmittel, d. h. Stoffe mit kleiner Dielektrizitätskonstante. Sie hängt wahrscheinlich mit der Bildung von Molekularkomplexen zusammen, die bei der Verdünnung zerfallen und weniger leitend werden.

Bei Anwendung von sauerstoffhaltigen Verbindungen, wie Alkoholen, Ketonen und Säuren[6]), entstehen Assoziationsprodukte, indem etwa n Mol des gelösten Stoffes AB ($=AlCl_3$ bzw. $AlBr_3$) mit m Molen des Lösungsmittels sich verbinden: $nAB + mCD \rightleftarrows (AB)n \cdot (CD)m$.

[1]) Vgl. WERTYPOROCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1232. 1933. (Eisen-, Zinkchlorid + HCl, Zirkonchlorid). [2]) WERTYPOROCH und ADAMUS, erscheint zugleich. Z. physikal. Ch. (A) **168**, 31. 1934. [3]) GUSTAVSON, Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 2151. 1878. [4]) Aus Benzol entstehen Cyclohexanderivate. Vgl. WERTYPOROCH und SAGEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1306. 1933. [5]) Vgl. PAUL WALDEN, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, 1924, S. 217. [6]) WERTYPOROCH und SILBER, erscheint demnächst in Z. physikal. Ch. (A).

Diese Komplexmolekel verhalten sich dann wie ein einheitliches Elektrolyt, wobei $n = 2$ bis 3 ist. Je nach der Natur der gebildeten Komplexe ist mit der Verdünnung eine Zunahme oder Abnahme der molaren Leitfähigkeit zu bemerken. Auch die Zeit übt einen Einfluss auf die Solvolyse aus[1]). Es sind wohl Additionsprodukte, die ähnlich gebaut sind wie die Verbindungen der Aldehyde oder Ketone mit $SnCl_4$, $TiCl_4$, $SbCl_5$ $(= HX)$:

$$\underset{H}{(RC = O)} \ldots HX \quad \text{oder} \quad (R_2C = O) \ldots HX.$$

Darauf weisen auch die Werte für die molaren Leitfähigkeiten hin, die bei der Verdünnung meistens zunehmen, d. h. dass diese Komplexe salzartig gebaut sind.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit derselben Apparatur wie in den vorhergegangenen Arbeiten ausgeführt. Dafür wurden folgende sorgfältig gereinigte Präparate verwendet:

Methanol, Äthylalkohol, Allylalkohol, Benzylalkohol, Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Aceton, Acetophenon, Acetonitril, Benzonitril, Äther, Dioxan, Propylchlorid, Isopropylchlorid, Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzotrichlorid, Äthylbromid und Allylchlorid; ausserdem $TiCl_4$, $SiCl_4$, $SnCl_4$ und $SnBr_4$. Die reinsten Präparate (Kahlbaum) wurden noch einmal aus einer Glasapparatur destilliert, wobei für die Messungen nur die Mittelfraktionen verwendet wurden. Benzylalkohol, Äthylbromid, Propyl- und Isopropylchlorid wurden vorerst mehrere Male mit Wasser gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet, während Aceton zuerst mit Permanganat, Alkohol mit Ätzkalk gekocht wurden.

Acetophenon, Benzyl-, Benzal- und Benzotrichlorid wurden im Vakuum (18 mm), Benz- und Zimtaldehyd in Kohlensäurestrom, Methanol und Dioxan über metallischem Natrium destilliert.

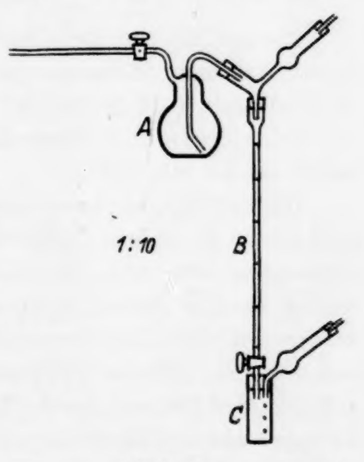


Fig. 1. *A* Behälter. *B* Bürette. *C* Leitfähigkeitsgefäss.

Um das äusserst hygroskopische $TiCl_4$, $SnCl_4$ und $SiCl_4$ in das Leitfähigkeitsgefäss einzubringen, wurde eine speziell konstruierte Bürette und ein leicht dicht anzuschliessender und leicht entleerbarer Behälter verwendet.

Die Eigenleitfähigkeiten der Lösungsmittel wurden von den berechneten $\varkappa$-Werten abgezogen.

---

[1]) Vgl. Wertyporoch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1369. 1931.

Alkohole.

Sorgfältig gereinigter Methyl- und Äthylalkohol besitzt eine kleine spezifische Leitfähigkeit[1]) bei 0° $\varkappa = 2{\cdot}78 \cdot 10^{-7}$ bzw. $2{\cdot}18 \cdot 10^{-7}$. Diese Werte wurden bei den folgenden Berechnungen berücksichtigt.

Bei Zugabe von $TiCl_4$ und $SiCl_4$ zum Methanol bei 0° C entsteht kein Niederschlag; die Lösung färbt sich mit $TiCl_4$ gelb, mit $SiCl_4$ bleibt sie farblos. Anders verhalten sich beide Alkohole beim Zusatz von $SnCl_4$; wo sowohl beim Methanol ($C = 1{\cdot}75$ Mol/Liter) wie auch beim Äthanol ($C = 1{\cdot}456$ Mol/Liter) eine geringe weisse Fällung entsteht[2]).

In allen Fällen steigen die spezifischen Leitfähigkeiten mit der Konzentration an, wie die folgende Übersicht zeigt:

	Methanol		Äthanol	
	C in Proz.	$\varkappa$	C in Proz.	$\varkappa$
$TiCl_4$	2·40	0·0179	3·46	0·00377
	8·38	0·0382	8·38	0·00507
$SiCl_4$	2·90	0·0389	2·90	0·00383
	7·05	0·0520	7·05	0·01018
$SnCl_4$	2·26	0·00062	3·37	0·000383
	6·64	0·00096	6·64	0·000475
$SnBr_4$	2·39	0·00131	—	—
	6·39	0·00225	—	—

Die spezifischen Leitfähigkeiten bei $SnCl_4$, $TiCl_4$ und $SnCl_4$ verhalten sich beim Methanol (bei $C = 0{\cdot}2$ Mol/Liter) wie 1:22:39, beim Äthylalkohol (0·26 Mol/Liter) wie 1:10:14.

$SnBr_4$ löst sich in Methylalkohol leicht auf und die Lösung leitet besser als die mit $SnCl_4$.

Die Leitfähigkeitsmessungen zeigten, dass die durch Solvatation gebildeten Komplexe salzartig gebaut sind und in grossen Verdünnungen sehr hohe Werte für molares Leitvermögen aufweisen, welche binären Salzen entsprechen und durch hohe Dielektrizitätskonstanten der Alkohole $\varepsilon = 35{\cdot}4$ (13°) und 21·7 (15°) sich erklären lassen[3]). Bei gleicher Verdünnung fallen die numerischen Werte für $\varkappa$/Mol in der Reihenfolge $SiCl_4$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, weil mit zunehmendem Atomgewicht des Zentralatoms die gebildeten Solvate schwerer dissoziieren. In konzentrierten Lösungen sind die molaren Leitfähigkeiten gering, weil auch grosse Viscosität (η) auf die Beweglichkeit der Ionen hindernd einwirkt. Infolge der sehr starken Bindung zwischen anorganischem Halogenid und Alkohol wirken $SiCl_4$, $TiCl_4$ bzw. $SnCl_4$

[1]) Bei anderen Autoren ist spezifische Leitfähigkeit bei Methanol $3{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$ bzw. $2 \cdot 10^{-7}$ (18° C), beim Äthylalkohol 1·2 bis $2{\cdot}8 \cdot 10^{-7}$. [2]) Geringe weisse Trübungen wurden oft bei Messungen mit $AlBr_3$ bzw. $AlCl_3$ in nichtwässerigen Lösungen beobachtet. [3]) Vgl. P. Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, 1924.

in diesen Komplexen nicht katalytisch. Ebenso verhalten sich $AlCl_3$- bzw. $AlBr_3$-Lösungen[1]) in diesen Alkoholen, so dass sie auf Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzol, nicht alkylierend wirken, weil Wasserabspaltungen aus zwei verschiedenen Molekülen[2]) sehr schwer eintreten und bei H_2O-Austritt der Katalysator $AlCl_3$ durch Wasser unbrauchbar gemacht wird.

Tabelle 1.

I. Methanol.			II. Äthylalkohol.		
C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$	C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$
	$+ TiCl_4$			$+ TiCl_4$	
0·0460	32000	69·5	0·0460	12920	28·07
0·1270	197000	141·5	0·0920	19650	21·40
0·2260	220000	97·5	0·1821	37700	20·70
0·4410	382000	86·7	0·2700	39900	14·30
0·8420	612500	72·8	0·4410	50700	12·92
1·4940	577500	38·6	0·6470	54750	8·47
1·8600	295000	15·9	0·8420	46900	6·31
	$+ SnCl_4$			$+ SnCl_4$	
0·0868	6200	7·14	0·0436	2530	5·80
0·1293	6950	5·38	0·0868	2980	3·43
0·1715	7980	4·65	0·1293	3830	2·96
0·2550	9600	3·76	0·1715	3820	2·22
0·4160	16640	4·00	0·2550	4750	1·86
0·6110	24900	4·08	0·4160	6340	1·52
0·7950	24400	3·03	0·4650	7470	1·66
1·1400	33500	2·94	0·7950	10440	1·31
1·4560	35600	2·72	1·4560	12800	0·88
1·7500	36300	2·03	1·7500	11770	0·67
	$+ SiCl_4$			$+ SiCl_4$	
0·0432	126000	293·0	0·0432	18330	42·40
0·0862	223000	249·0	0·0862	31000	36·00
0·1706	389500	228·7	0·1706	50300	29·50
0·2534	465000	183·5	0·2534	67000	26·40
0·4150	520000	125·4	0·4150	101800	24·50
0·6070	583000	96·2	0·6070	128200	21·10
0·7910	636000	77·3	0·7910	130500	16·52
1·1350	644000	55·8	1·1350	147400	13·00
			1·4500	148600	10·24
	$+ SnBr_4$				
0·0054	3120	57·80			
0·0547	13100	23·25			
0·1455	22500	15·45			

In der Tabelle bedeutet C die Konzentration in Mol pro Liter, $\varkappa$ ist die spezifische Leitfähigkeit, $\varkappa$/Mol die molare Leitfähigkeit.

---

[1]) Noch nicht publiziert. [2]) Wasseraustritt erfolgt nur leicht aus benachbarten Hydroxylgruppen, die an ein Zentralatom gebunden sind; z. B. aus:

$$\begin{matrix} R-C-OH \\ R\diagup \;\diagdown OH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R-C=O+H_2O \\ R\diagup \end{matrix}$$

(Erlenmeyersche Regel).

Früher wurden Titan—Zinn und Siliciumchlorid auf die Fähigkeit — mit Alkoholen molekulare Additionsprodukte zu bilden — untersucht. Es liess sich jedoch nicht einwandfrei feststellen, ob diese Molekularverbindungen die Ursache der Leitfähigkeit sind, oder ob den gebildeten Solvaten diese Eigenschaft zuzuschreiben ist. Wahrscheinlich sind die primär entstehenden Solvate ionenbildend und leitend, weil die meisten Additionsverbindungen unlöslich sind.

Rosenheim und Schnabel[1]), Demarcay[2]) haben weisse kristalline Additionsprodukte hergestellt, denen sie die Formel $TiCl(C_2H_5O)_3HCl$ bzw. $TiCl(CH_3O)_3HCl$ zuschreiben, indem ein Ersatz von *Cl*-Atomen durch Methoxyl- bzw. Äthoxylgruppen angenommen wurde. Auch mit $SnCl_4$ sind ähnliche Verbindungen dargestellt worden; Robiquet[3]) glaubt ein Additionsprodukt von der Formel $SnCl_4$ $2\ C_2H_5OH$, Colridge[4]) eine Verbindung $SnCl_4\ 5\ C_2H_5OH$ erhalten zu haben, während C. Fischer und Werner[5]) die Existenz einfach gebauter Alkohol-Additionsprodukte bestreiten; da nach ihren Untersuchungen das Zinntetrachlorid unter Bildung von $SnCl_3(OC_2H_5) \cdot C_2H_5OH$ sofort ein Molekül *HCl* abspaltet. Mit $SiCl_4$ sind ebenfalls ähnliche Additionsprodukte erhalten worden.

Reiner Allylalkohol hat eine geringe Eigenleitfähigkeit $\varkappa = 1{\cdot}09 \cdot 10^{-6}$. Beim Zusetzen von $TiCl_4$ wird die Lösung (bis 15·3% $TiCl_4$) intensiv gelb, bei weiterem Zusatz fällt eine titantetrachloridhaltige ölige Schicht (28·1% $TiCl_4$) aus, wobei an der Oberfläche dieser Schicht eine kräftige *HCl*-Entwicklung einsetzt. Es erfolgt zum Teil eine Substitution der *OH*-Gruppe durch *Cl*; $TiCl_4$ verhält sich hier wie ein echtes Säurechlorid, z. B. PCl_5. 10 cm³ Allylalkohol mit 5·7 g $TiCl_4$ geben 4 g Allylchlorid. Das Allylchlorid wurde durch Siedepunkt (45°) und *Cl*-Bestimmung identifiziert: (0·1205 g Substanz, 0·2263 g *AgCl*; gef. *Cl* 46·5%, ber. 46·4%).

Auch mit Siliciumtetrachlorid reagiert Allylalkohol sehr heftig; bei 19·3% $SiCl_4$ tritt ein kräftiges Aufbrausen unter gleichzeitiger *HCl*-Entwicklung und Allylchloridbildung ein. Mit $SnCl_4$ färbt sich die Lösung (bei $C = 0{\cdot}795$ Mol/Liter) gelblich; bei $C = 2{\cdot}02$ Mol/Liter fällt ein weisser Niederschlag aus, ohne dass *HCl*-Entwicklung beobachtet wurde. Dieses Verhalten der anorganischen Chloride hängt von der Beständigkeit der entstehenden Zwischenprodukte ab, die bei $SnCl_4$ stabiler sind als bei $SiCl_4$ und $TiCl_4$. Harden[6]) hat auch ähn-

---

1) Rosenheim und Schnabel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2780. 1905.
2) Demarcay, C. r. **110**, 1368. 1890. 3) Robiquet, Jahresber. **1854**, 560. 4) Colridge, Ch. Ztg. **1890**, 953. 5) C. Fischer, Ch. Ztg. **1890**, I, 953. 6) Harden, J. chem. Soc. London **51**, 47. 1887.

liche Beobachtungen bezüglich der Additionsprodukte des $SiCl_4$ gemacht, was hier auch bestätigt wurde. Allylalkohollösungen von $TiCl_4$, $SnCl_4$ und $SiCl_4$ zeigen grosse Ähnlichkeit zu den einfachen Alkoholen. Mit wachsenden Konzentrationen fallen die molaren Leitfähigkeiten in der gleichen Reihenfolge: $SiCl_4$, $TiCl_4$, $SnCl_4$ ab. Die Grössenordnung entspricht ungefähr der beim Äthylalkohol. Somit kann man annehmen, dass hier die ungesättigte Stelle (Doppelbildung) im Molekül eine untergeordnete Rolle bei der Bildung von salzähnlichen Solvaten spielt und dass der Sauerstoff der OH-Gruppe als primäre Anlagerungsstelle ausschlaggebend ist; falls die beiden Gruppen gleichartig wirken sollten, müssten die Werte für molare Leitfähigkeiten sich addieren.

Als Beispiel für einen einfachen aromatischen Alkohol wurde Benzylalkohol gewählt. Durch Zusatz von $TiCl_4$ wächst die spezifische Leitfähigkeit gleichmässig, aber sehr langsam bis auf $\varkappa = 2{\cdot}66 \cdot 10^{-6}$ an, die Flüssigkeit färbt sich dabei orangegelb und es fällt bei $C = 0{\cdot}0461$ Mol/Liter ein gelber Niederschlag aus. Zuletzt wird die Reaktion sehr heftig; es entwickelt sich HCl, wobei zum Teil die OH-Gruppe durch Cl ersetzt wird und das gebildete Benzylchlorid unter Verharzung polymerisiert wird (vgl. Benzylchlorid). Beim $SnCl_4$ wächst $\varkappa$ schneller an und bildet ein schwaches Maximum; es fällt ein weisser Niederschlag aus; bei 10·85% $SnCl_4$ wird die Lösung gelb. In beiden Fällen werden die molaren Leitfähigkeiten, ähnlich wie bei den anderen Alkoholen, mit der Verdünnung grösser, nur die numerischen Werte sind in diesem Falle kleiner; es liegen auch hier salzartig gebaute Solvate vor. Die von den aliphatischen Alkoholen stark abweichenden, sehr kleinen, numerischen Werte, werden wohl auf den Einfluss des negativen Phenylradikals zurückzuführen sein. Die starke molare Leitfähigkeit von $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SiCl_4$ mit den zuerst erwähnten aliphatischen Alkoholen (d. h. die Bildung von salzartigen stark leitenden Solvaten) muss man den Nebenvalenzen des Sauerstoffes zuschreiben, welche die primäre Addition ermöglichen. Nicht ohne Einfluss ist auch die hohe Dielektrizitätskonstante der Alkohole auf die Ionisierungskraft. Die geringen molaren Leitfähigkeiten in Allyl- und Benzylalkohol hängen auch zusammen mit den wachsenden Werten der Viscosität (η), weil mit der Zunahme der inneren Reibung die Beweglichkeit der Ionen erschwert wird.

Tabelle 2.

III. Allylalkohol.

C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$
	$+ TiCl_4$	
0·0873	9285	10·60
0·1785	13720	7·68
0·4210	24500	5·83
0·8060	21900	2·72
1·1950	20930	1·75
2·2220	10550	4·75
	$+ SnCl_4$	
0·044	572	1·21
0·087	728	0·84
0·172	1360	0·79
0·255	2130	0·84
0·416	2980	0·72
0·795	5800	0·74
1·140	6840	0·60
1·456	7590	0·52
1·750	8240	0·47
	$+ SiCl_4$	
0·0430	17050	39·60
0·0860	36100	41·80
0·2530	75000	29·60
0·4150	74000	17·80
0·6070	77500	12·75
0·7910	77500	9·81
1·1350	65300	5·75
1·4500	44000	3·04

IV. Benzylalkohol.

C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$
	$+ TiCl_4$	
0·0461	18·02	0·039
0·0920	23·30	0·025
0·1821	25·70	0·014
0·2700	26·60	0·010
	$+ SnCl_4$	
0·0868	79·5	0·0914
0·1715	113·0	0·0654
0·2550	140·0	0·0575
0·4160	130·0	0·0313
0·6110	160·5	0·0263
0·7950	123·0	0·0156

Äther.

Der gereinigte Äthyläther leitet nicht ($\varkappa < 10^{-9}$). Beim Zusatz von $TiCl_4$ (bei 0·092 Mol/Liter) wird die Lösung gelb und trübe, es fällt dann bei $C = 0·182$ Mol/Liter ein Niederschlag aus; bei weiterem Zusatz von $TiCl_4$ wird die Menge des gelben, kristallinen Niederschlages immer grösser. Es entsteht eine Molekularverbindung des Äthers mit Titanchlorid: $[TiCl_4 \cdots O(C_2H_5)_2]$. Bertrand[1]), und besonders Ellis[2]), der bei ähnlichen Verhältnissen wie wir (Eiskühlung) arbeitete, erhielt auch ein gelbes Additionsprodukt von der Formel $TiCl_4(C_2H_5)_2O$ (Smp. 30° C).

Heftiger geht die Reaktion mit $SnCl_4$; die Lösung braust bei Zugabe des Chlorides auf, es fällt bei $C = 0·0436$ Mol/Liter ein weisser kristalliner Niederschlag[3]) aus, der schon bekannt ist. Abweichend

[1]) Bertrand, Bl. Soc. chim. France **2**, 33. 566. 1880. Jahresber. **1880**, 333.
[2]) Ellis, Chem. N. **1907**, 95. [3]) Auch $SnCl_4$ bildet mit Äther Additionsverbindungen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1833. 1903). Äther wird durch Säuren, z. B. *HJ*

ist das Verhalten von $SiCl_4$, das auch bei anderen Lösungsmitteln, wie Benzonitril, Allylalkohol, Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Aceton, Acetophenon und andere anders als $TiCl_4$ und $SnCl_4$ wirkt. Auch in diesem Falle bleibt die Lösung bei Zusatz von $SiCl_4$ klar. Die spezifischen Leitfähigkeiten wachsen bei $SiCl_4$ (0° C) mit steigender Konzentration sehr langsam, verändern sich dagegen bei $SnCl_4$ praktisch nicht:

	C in Mol/Liter	$\varkappa$
$SnCl_4$	0·0436	$2{\cdot}27 \cdot 10^{-7}$
	0·3360	$2{\cdot}39 \cdot 10^{-7}$

und zeigen bei $TiCl_4$ ein kleines Maximum, während die molaren Leitfähigkeiten in allen drei Fällen mit der Verdünnung schwach zunehmen. Die schwache Abnahme der molaren Leitfähigkeiten mit der Konzentration lässt sich so erklären, dass ziemlich beständige salzartige Solvate sich bilden.

Reines Dioxan leitet nicht. Es verändert mit Zugabe von $TiCl_4$ weder seine spezifische noch seine molare Leitfähigkeit. Es entsteht bei $C = 0{\cdot}0461$ Mol/Liter ein gelber Niederschlag, der bei weiterer Steigerung der $TiCl_4$-Konzentration ständig zunimmt. Dioxan + $SnCl_4$ bildet bei $C = 0{\cdot}175$ Mol/Liter eine weisse Fällung; bei weiterer Konzentrationssteigerung von $SnCl_4$ erfolgt unter Aufbrausen eine Reaktion, die nicht näher untersucht wurde[1]). Die spezifische Leitfähigkeit verändert sich bei $SnCl_4$ praktisch nicht:

	C in Mol/Liter	$\varkappa$
$SnCl_4$	0·0436	$2{\cdot}11 \cdot 10^{-7}$
	0·4160	$2{\cdot}42 \cdot 10^{-7}$

bei $SiCl_4$ wächst $\varkappa$ schwach an. $\varkappa$/Mol sinkt langsam in beiden Fällen.

Zahlreiche Metallsalze wurden von F. Reiff[2]) auf ihren Säurecharakter untersucht, und es ist ihm gelungen, charakteristische Cineol- und Dioxansalze der Hydrate (Oxoniumsalze) zu isolieren, z. B. bei $SnCl_4$ hat das Salz die Zusammensetzung $(SnCl_4(OH)_2) \cdot (HC_4H_8O_2)_2$. In unserem Fall, wo kein Wasser zugegeben wird,

gespalten: $C_2H_5OC_2H_5 + HJ \rightarrow C_2H_5OH + C_2H_5J$. Ausserdem sind Fälle bekannt, wo mit Äther ($AlCl_3$) aromatische Verbindungen äthyliert wurden: Für Benzol haben Wertyporoch und Firla (Lieb. Ann. **500**, 287. 1933) bewiesen, dass mit Äther + $AlCl_3$ keine Reaktion stattfindet.

[1]) Es treten unter der Spaltung des Ringes chlorhaltige Kondensationsprodukte auf.

[2]) F. Reiff, Z. anorg. Ch. **208**, 321. 1932.

handelt es sich um Verbindungen von sehr additionsfähigen Metalltetrachloriden, wobei nach Analogieschlüssen Produkte aus 1 Mol anorganisches Chlorid mit einem oder zwei Lösungsmittelmolekülen anzunehmen sind. Dadurch bleibt der Bau der Solvate ungeklärt, da Überführungsuntersuchungen wegen sehr geringer Leitfähigkeit sich nicht durchführen liessen.

Tabelle 3.

XI. Äthyläther.

C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$
	$+ TiCl_4$	
0·0920	11·85	0·013
0·1820	11·12	0·006
0·4410	33·10	0·008
	$+ SnCl_4$	
0·0436	2·27	0·005
0·0868	2·22	0·003
0·1293	2·39	0·002
0·3360	2·39	0·001
	$+ SiCl_4$	
0·0863	3·90	0·005
0·1706	5·47	0·003
0·4150	5·10	0·001
0·7910	6·07	0·001
1·1350	6·13	0·001

XII. Dioxan.

C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$
	$+ SnCl_4$	
0·0436	2·11	0·005
0·0868	2·42	0·003
0·1715	2·42	0·001
0·4160	2·42	0·001
	$+ SiCl_4$	
0·0430	3·75	0·009
0·0863	9·28	0·011
0·1706	14·05	0·008
0·4150	25·22	0·006
0·7910	25·58	0·003
1·1350	26·10	0·002

Chloride.

Das gereinigte Äthylbromid besitzt praktisch bei 0° C keine spezifische Leitfähigkeit $\varkappa < 10^{-9}$. Die Lösung wird bei geringen $TiCl_4$-Konzentrationen trübe[1]). Mit steigendem Zusatz von Titantetrachlorid ($C = 0·226$ Mol/Liter) fällt ein weisser, voluminöser Niederschlag aus, der sich nicht auflöst, wobei die Flüssigkeit über dem Niederschlag gelblich gefärbt wird. Bei Zugabe von Zinntetrachlorid entsteht zuerst eine Trübung, die jedoch bei grösseren $SnCl_4$-Konzentrationen verschwindet. Die Lösung bleibt farblos. Mit $SiCl_4$ bleibt Äthylbromid farblos und klar. Bei wachsender Titantetrachloridmenge (bei 0° C) bleibt die spezifische Leitfähigkeit bis zu 12% praktisch konstant, was durch Ausfällung des $TiCl_4$-Überschusses sich erklären lässt. Beim Zinntetrachlorid zeigt $\varkappa$ ein schwaches Maximum bei $C = 0·416$ Mol/Liter an. Bei steigendem Zusatz von $SiCl_4$ wächst das spezifische Leitvermögen sehr langsam bis auf $\varkappa = 6·13 \cdot 10^{-7}$

---

[1]) Ähnliche Erscheinungen wurden bei Messungen mit $AlBr_3$, $AlCl_3$ und $FeCl_3$, vgl. Wertyporoch und Mitarbeiter, loc. cit., festgestellt.

für 19·3%ige Lösung. $\varkappa$ und $\varkappa$/Mol sind bei $TiCl_4$ am grössten und bei $SiCl_4$ am kleinsten, $SnCl_4$ nimmt eine Mittelstellung ein:

	C in Proz.	$\varkappa$	$\frac{\varkappa}{Mol}$
$TiCl_4$	4·3	$2·83 \cdot 10^{-6}$	0·1165
	16·0	$2·57 \cdot 10^{-7}$	0·0305
$SnCl_4$	2·26	$1·36 \cdot 10^{-6}$	0·0157
	20·7	$1·34 \cdot 10^{-6}$	0·0017
$SiCl_4$	1·46	$6·33 \cdot 10^{-6}$	0·00735
	13·4	$6·18 \cdot 10^{-6}$	0·00078

Da in allen Fällen die molaren Leitfähigkeiten mit der Verdünnung zunehmen, sind die, durch Solvatation gebildeten, leitenden Verbindungen von unbekannter Konstitution: $RCl_4 \cdot (C_2H_5Br)_x$, wo $R = Ti$, Si oder Sn, salzartig gebaut.

Reinstes Propyl- und Isopropylchlorid besitzt praktisch keine spezifische Leitfähigkeit, nur die Entfernung von Verunreinigungen (Propyl- und Isopropylalkohol) bietet grosse Schwierigkeiten. Beim Zusatz (0° C) von $TiCl_4$ zu Propylchlorid nimmt die zuerst schwachtrübe Lösung eine hellgelbe Farbe an und klärt sich mit wachsender $TiCl_4$-Konzentration auf. Die Flüssigkeit raucht an der Luft. Das Isopropylchlorid gibt mit Titantetrachlorid eine weisse Fällung, die sich jedoch bei weiterer Zugabe von $TiCl_4$ zum Teil wieder auflöst. $SnCl_4$ und $SiCl_4$ bilden mit Propylchlorid weder einen Niederschlag noch eine Färbung, und die Lösung bleibt klar und wasserhell. Die spezifischen Leitfähigkeiten sind am grössten bei $SnCl_4$-Lösungen in Propylchlorid:

	C in Proz.	$\varkappa \cdot 10^{-7}$
$TiCl_4$	8·38	2·62
$SnCl_4$	10·85	572
$SiCl_4$	7·05	63·70

Die entsprechenden molaren Leitfähigkeiten verhalten sich, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	C in Mol/Liter	$\frac{\varkappa}{Mol}$
$TiCl_4$	0·4410	0·594
$SnCl_4$	0·4160	0·137
$SiCl_4$	0·4150	0·015

Auch hier vergrössert sich das molare Leitvermögen mit der Verdünnung. Interessant ist auch der Vergleich von Propyl- und Isopropylchlorid nach Zusatz von $TiCl_4$. Wie in den früheren Unter-

suchungen[1]) festgestellt wurde, lässt sich das tertiäre *H*-Atom im Isopropylchlorid viel leichter, als der sekundäre Wasserstoff im *n*-Propylchlorid, in einem Komplex abspalten. Ausserdem bildet Isopropylchlorid leichter Additionsprodukte als Propylchlorid. Dies beweisen auch die molaren Leitfähigkeiten, die beim Isopropylchlorid etwa zehnmal höher wie bei Propylchlorid liegen.

Tabelle 4.

XVII. Äthylbromid.

C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$
	$+ TiCl_4$	
0·092	282	0·307
0·226	283	0·117
0·441	303	0·069
0·647	285	0·044
0·842	257	0·031
	$+ SnCl_4$	
0·0436	10·96	0·025
0·0868	13·60	0·016
0·1293	15·50	0·012
0·2550	15·55	0·006
0·4160	16·40	0·004
0·7950	13·45	0·002
1·1400	11·20	0·001
1·4560	9·73	0·001
	$+ SiCl_4$	
0·0430	4·98	0·012
0·0863	6·33	0·007
0·1706	5·98	0·004
0·2534	5·98	0·003
0·4150	6·33	0·002
0·7910	6·18	0·001
1·1350	6·13	0·001

XIII. Propylchlorid.

C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$
	$+ TiCl_4$	
0·1265	1116	0·882
0·2260	2270	1·004
0·4410	2622	0·594
0·8420	2032	0·241
1·4940	1765	0·118
2·3080	1167	0·051
	$+ SnCl_4$	
0·2550	578	0·227
0·3360	577	0·172
0·4160	575	0·138
0·6110	577	0·094
0·7950	523	0·065
1·1400	516	0·045
1·4560	435	0·030
	$+ SiCl_4$	
0·0430	56·3	0·131
0·0863	58·2	0·068
0·1706	72·0	0·042
0·3350	70·0	0·021
0·4150	63·7	0·015
0·6070	78·1	0·013
0·7910	78·1	0·010
1·1350	68·0	0·006

XIV. Isopropylchlorid.

C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$
	$+ TiCl_4$	
0·0514	4160	8·10
0·1160	4850	4·18
0·2502	5310	2·10
0·4975	4730	0·82
0·9270	4625	0·50
1·6840	3250	0·19

Sorgfältig gereinigtes Allylchlorid leitet nicht ($\varkappa < 3 \cdot 10^{-9}$). $TiCl_4$ verursacht zuerst eine Trübung, die jedoch bei $C = 0·27$ Mol/Liter verschwindet. Gleichzeitig entsteht eine schwache Gelbfärbung, deren Intensität sich mit der Vergrösserung des Zusatzes steigert.

[1]) Wertyporoch und Koralski, loc. cit.

Bei Zugabe von $SnCl_4$ und $SiCl_4$ bleibt die Lösung sogar bei grossen Mengen von Zinn- und Siliciumtetrachlorid klar und wasserhell. Mit steigenden $TiCl_4$-, $SnCl_4$- und $SiCl_4$-Konzentrationen verkleinern sich ziemlich rasch die spezifischen Leitfähigkeiten, und zwar am schnellsten, wie die beigefügte Tabelle zeigt, bei $TiCl_4$:

	C in Proz.	$\varkappa$
$TiCl_4$	0·876	$7·5 \cdot 10^{-6}$
	1·76	$0·91 \cdot 10^{-6}$
$SnCl_4$	1·13	$1·80 \cdot 10^{-6}$
	4·47	$1·60 \cdot 10^{-6}$
$SiCl_4$	1·465	$3·75 \cdot 10^{-6}$
	0·73	$4·60 \cdot 10^{-6}$

Die molaren Leitfähigkeiten fallen gleichfalls mit steigenden Tetrachloridmengen ab und zeigen die Bildung von salzähnlichen Solvaten an. Aus dem grösseren molaren Leitvermögen, das bei Allylchlorid sich ähnlich wie bei Äthylbromid verhält und mit der Verdünnung zunimmt, kann man schliessen, dass bei der Bildung von salzartigen Solvaten die Wirkung einer Doppelbindung (im Molekül) und des Halogenatoms bei der Bildung der leitenden Additionsprodukte hier sich addiert[1]). Ebenso, wie in Alkylchloriden, wurden Leitfähigkeitsmessungen mit $TiCl_4$, $SnCl_4$ und $SiCl_4$ auch in den drei chlorierten Toluolabkömmlingen: in Benzyl, Benzal- und Benzotrichlorid ausgeführt.

Tabelle 5.

XVIII. Allylchlorid.

C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$	C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$
	$+ TiCl_4$			$+ SnCl_4$	
0·0461	75·40	0·163	0·0436	18·00	0·041
0·0920	9·08	0·009	0·0868	19·00	0·022
0·1820	3·77	0·002	0·1715	16·25	0·010
0·2700	3·81	0·001	0·4160	14·30	0·004
0·4410	4·05	0·001	0·6110	12·35	0·002
0·8420	5·56	0·001	0·7950	11·40	0·001

[1]) Dieses steht im Gegensatz zum Allylalkohol, wo die spezifische Leitfähigkeit in der Grössenordnung der einfachen Alkohole liegt. Hier wird wohl die kleine Dielektrizitätskonstante (ε) des Allylchlorids (8·2), gegenüber derselben beim Allylalkohol ($\sim$ 20), die Ursache sein, dass die Doppelbindung und Halogenatomwirkungen sich addieren und zum Vorschein kommen können. Beim Allylalkohol tritt infolge des hohen Wertes von ε und der Wirkung der Nebenvalenzen des Sauerstoffes auf die Ausbildung von Oxoniumsalzen, der Einfluss von der Doppelbindung zurück — der Wert von $\varkappa$ erfährt deshalb keine wesentliche Erhöhung.

Tabelle 5 (Fortsetzung).

C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$
	$+ SiCl_4$	
0·0430	46·3	0·108
0·0862	37·5	0·043
0·1706	39·4	0·023
0·4150	32·0	0·004
0·7910	29·6	0·004
	XVI. Benzylchlorid.	
	$+ TiCl_4$	
0·0461	18·95	0·041
0·0920	23·90	0·026
0·1820	31·10	0·017
	$+ SnCl_4$	
0·0436	4·025	0·009
0·0868	4·025	0·005

C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$
0·1715	3·340	0·002
0·2550	4·380	0·002
0·4160	5·825	0·001
	XV. Benzalchlorid.	
	$+ TiCl_4$	
0·0461	6·58	0·014
0·0920	13·14	0·013
0·2700	31·50	0·012
0·4410	44·30	0·010
0·8420	57·00	0·007
1·2120	67·70	0·006
1·4940	75·10	0·005

Benzylchlorid reagiert bei 0° C mit $TiCl_4$ überaus heftig, bei 0·87 %iger Lösung tritt eine Rotfärbung auf, bei 1·74 % Titantetrachloridzusatz entwickelt sich HCl; weitere Konzentrationssteigerung führt zu überaus starkem Aufschäumen der Flüssigkeit und Bildung von harzartigen Kondensationsprodukten, so dass die Leitfähigkeitsmessungen bei $C > 0·182$ Mol/Liter nicht ausgeführt werden konnten[1]). Auch mit $SiCl_4$ tritt eine energische Reaktion ein unter Bildung brauner, fester Kondensationsprodukte. Leitfähigkeitsversuche konnten deshalb nicht gemacht werden. Bei 1·13 % Zusatz von $SnCl_4$ färbt sich $C_6H_5CH_2Cl$ gelb, die Lösung bleibt jedoch bis zur höchsten erreichten Konzentration ($C = 0·416$ Mol/Liter) klar, ohne dass eine Kondensationsreaktion eintritt. Während die spezifische Leitfähigkeit (bei 0° C) mit $TiCl_4$ etwas anwächst, bleibt sie mit $SnCl_4$ in der Grenze von $C = 0·0436$ bis $C = 0·416$ Mol/Liter praktisch konstant. $\varkappa$/Mol-Werte fallen in beiden Fällen schwach ab, d. h., dass hier unbeständige salzartige Solvate vorliegen.

$TiCl_4$ löst sich in Benzalchlorid ($C = 0·092$ Mol/Liter) unter gelbroter Färbung auf und in dem Masse, wie man Titantetrachlorid zusetzt, verdunkelt sich die Lösung, bis sie bei $C = 0·441$ Mol/Liter

[1]) Ähnlich wirken auch andere wasserfreie Metallchloride, wie z. B. $AlCl_3$ bzw. $AlBr_3$; erst mit Verdünnung des Benzylchlorids mit Nitrobenzol lassen sich ausser Harz Zwischenprodukte fassen. Vgl. Wertyporoch und Farnik, Lieb. Ann. **491**, 265. 1931.

braunrot wird. Ähnlich wirkt $SnCl_4$-Zusatz auf $C_6H_5CHCl_2$ ein. Die, zuerst rötlichgelbe, Flüssigkeit wird schliesslich rotbraun. Mit $SiCl_4$ bleibt die Lösung farblos; bei 2·9 % Zusatz setzt eine HCl-Entwicklung ein. In beiden letzten Fällen liessen sich wegen der kleinen Leitfähigkeitszunahme Messungen nicht ausführen. Beim $TiCl_4$ sind die Werte von $\varkappa$ in der Grössenordnung, wie beim Benzylchlorid, die molaren Leitfähigkeiten wachsen mit der Verdünnung schwach an: für 0·90 %ige Lösung $\varkappa$/Mol = 0·0143, für 4·45 %ige Lösung $\varkappa$/Mol = 0·005.

Beim Benzotrichlorid, das selbst keine spezifische Leitfähigkeit aufweist, vergrössert sich dieselbe mit steigenden $TiCl_4$-, $SnCl_4$- und $SiCl_4$-Konzentrationen nicht messbar.

Während beim Zufügen von $TiCl_4$ die Farbe von gelb (C = 0·0461 Mol/Liter) ins orangegelb (C = 0·092 Mol/Liter) übergeht und schliesslich bei C = 0·441 Mol/Liter eine Trübung auftritt, ist die Intensitätszunahme der Färbung bei wachsender $SnCl_4$-Konzentration geringer (bei 0·416 Mol/Liter Gelbfärbung); mit $SiCl_4$ verändert sich die Lösung nicht. Bei $SnCl_4$ und $SiCl_4$ bleibt die Flüssigkeit klar; es fällt kein Niederschlag aus.

Aus diesen Untersuchungen ist zu ersehen, dass $TiCl_4$, $SiCl_4$ und $SnCl_4$ mit Alkyl und Acylhalogeniden schwach leitende salzartige Komplexe bilden, die abgesättigt und deswegen nicht fähig sind, die zugesetzten Kohlenwasserstoffe in das Komplex einzulagern und H-Atome zu lockern. Deswegen reagieren diese anorganischen Chloride nicht nach FRIEDEL-CRAFTS.

Aldehyde.

Leitfähigkeitsmessungen mit Acetaldehyd, dem einfachsten Gliede der aliphatischen Reihe, liessen sich nicht ausführen, da bei 0° C, bei geringsten Zugaben von $TiCl_4$ oder $SnCl_4$, eine heftige Reaktion eintrat und die flüchtige Flüssigkeit verdampfte. Es traten als Kondensationsprodukte hauptsächlich Crotonaldehyd neben Harz auf.

Reinstes Benzaldehyd hat eine kleine Eigenleitfähigkeit ($\varkappa = 6{\cdot}43 \cdot 10^{-7}$), die bei folgenden Berechnungen berücksichtigt worden ist. Beim Hinzufügen von $TiCl_4$ (0·87 %, 0° C) entsteht ein gelber Niederschlag; die Lösung färbt sich gelb. Ebenso fällt ein weisser Niederschlag bei Zugabe von $SnCl_4$, während die Flüssigkeit sich gelblich färbt (1·27 % $SnCl_4$). Mit $SiCl_4$ erfolgt dagegen keine Fällung, nur eine schwache Trübung, während bei C = 0·607 Mol/Liter eine HCl-Entwicklung einsetzt.

Die $\varkappa$-Werte zeigen ein geringes Ansteigen bei $TiCl_4$ und $SnCl_4$, bei $SiCl_4$ ein kleines Maximum:

	C in Proz.	$\varkappa$
$TiCl_4$	0·876	$1·8 \cdot 10^{-5}$
	8·380	$2·1 \cdot 10^{-5}$
$SnCl_4$	1·260	$2·7 \cdot 10^{-5}$
	11·420	$4·2 \cdot 10^{-5}$
$SiCl_4$	0·736	$4·7 \cdot 10^{-6}$
	7·050	$5·1 \cdot 10^{-6}$

Die molaren Leitfähigkeiten fallen mit den Konzentrationen ab. Das schwache Maximum bei Siliciumtetrachlorid ($C = 0·253$ Mol/Liter) ist wahrscheinlich auf die nicht zu vermeidenden Verunreinigungen (leichte Oxydierbarkeit des Benzaldehyds), während das Ansteigen der molaren Leitfähigkeit mit der Verdünnung auf beständige salzartige Solvate zurückzuführen ist. Die geringen Zahlenwerte sind ebenso, wie bei Benzylalkohol durch die Wirkung des Phenyls, ausserdem durch kleine Dielektrizitätskonstante und grosse Viscosität bedingt ($\varepsilon = 14·0$, 16·9, 18; $\eta_{25°} = 0·01395$). Additionsprodukte des Benzaldehyds mit $SnCl_4$[1]) sind bekannt.

Sorgfältig gereinigtes Zimtaldehyd hat $\varkappa = 5·97 \cdot 10^{-7}$. Die spezifischen Leitfähigkeiten wachsen langsam mit steigenden Konzentrationen (0° C) des $TiCl_4$, $SnCl_4$ an; bei $SiCl_4$ entsteht ein kleines Maximum.

	C in Proz.	$\varkappa$
$TiCl_4$	0·87	$2·0 \cdot 10^{-6}$
	8·38	$5·0 \cdot 10^{-6}$
$SnCl_4$	1·13	$1·3 \cdot 10^{-6}$
	10·85	$2·3 \cdot 10^{-6}$
$SiCl_4$	0·78	$1·0 \cdot 10^{-6}$
	7·40	$3·7 \cdot 10^{-6}$

Die Werte sind zwei- bis zwölfmal kleiner wie bei Benzaldehyd. Gleichzeitig vertieft sich die Farbe der Flüssigkeit mit der wachsenden Menge der Zusätze (Halogenide). Mit $TiCl_4$ verhält sich Zimtaldehyd folgendermassen:

---

[1]) LEVY, J. pr. Ch. (1) **37**, 480. 1888.

C in Mol/Liter	Verhalten
0·0461	Lösung wird orangegelb
0·1820	Lösung wird rötlich
0·4400	Lösung wird dunkelrot
0·6470	Fällt ein gelber Niederschlag aus
1·8600	Lösung erstarrt

Mit Zinntetrachlorid ist bei 1·13% $SnCl_4$ die Flüssigkeit gelb, bei 2·26% entsteht ein gelber, nadelförmiger Niederschlag und unter immer sich steigernder Fällung wird die Lösung mit 6·64% Zusatz grünlich. Mit $SiCl_4$ färbt sich bei $C = 0{\cdot}045$ Mol/Liter die Flüssigkeit rot; die Lösung wird bei $C = 0{\cdot}1794$ Mol/Liter dunkelrot, bei $C = 0{\cdot}267$ Mol/Liter braun; nun setzt HCl-Entwicklung ein, die Lösung wird mit steigender $SiCl_4$-Konzentration ($C = 0{\cdot}636$ Mol/Liter) grün.

Beim Zimtaldehyd treten nach Zusatz von Metalltetrachloriden intensive Färbungen auf (die bei Benzaldehyd schwach waren), welche auf konjugierte Doppelbindungen und ungesättigten Charakter der Verbindung zurückzuführen sind:

$$C_6H_5\,CH=CHC=O.\quad \backslash OH$$

(Bei der FRIEDEL-CRAFTSschen Reaktion kommen oft solche tief gefärbten Lösungen vor, die das ternäre Produkt aufweist.) Die molaren Leitfähigkeiten zeigen ein, den Konzentrationen proportionales, geringes Fallen an, das durch die Bildung salzartiger unbeständiger Verbindungen sich erklären lässt. Es erfolgt wahrscheinlich eine Anlagerung von Halogeniden an die Doppelbindung. Additionsprodukte des Zimtaldehyds mit anorganischen Halogeniden wurden schon isoliert. ROSENHEIM und SCHNABEL[1]) vertreten die Ansicht, dass bei den Verbindungen der anorganischen Halogenide ($SnCl_4$, $TiCl_4$) mit O-haltigen organischen Stoffen (X) meist sehr einfache stöchiometrische Verhältnisse vorliegen, etwa: $M^{IV}Cl_4X_2(M^{IV} = Sn,\ Ti$ u. a. m.). Mit Zimtaldehyd erhielten sie die Verbindung $SnCl_4(C_9H_8O)$. Diese Forscher schreiben die Additionsfähigkeit des Zimtaldehyds dem O-Gehalte zu, und vermuten weiter eine Beziehung zwischen den, von ihnen erhaltenen, Verbindungen und den Doppelsalzen der Metallchloride mit wahren Basen; diese Verbindungen sollen Zwischenglieder zwischen eigentlichen Additionsverbindungen und Salzen organischer Basen mit Metallhalogensäuren sein.

---

[1]) ROSENHEIM und SCHNABEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 3662. 1904.

Tabelle 6.

V. Benzaldehyd.

C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$
	$+ TiCl_4$	
0·0461	184	0·399
0·0920	198	0·215
0·1821	216	0·119
0·4410	219	0·050
	$+ SnCl_4$	
0·0486	261	0·537
0·0895	283	0·316
0·1460	359	0·246
0·2425	399	0·166
0·2910	370	0·126
0·4380	427	0·098
	$+ SiCl_4$	
0·0430	53·2	0·124
0·0863	55·6	0·065
0·1706	56·8	0·035
0·2534	57·8	0·023
0·4150	57·1	0·014
0·6070	54·8	0·009
0·7910	50·2	0·006
1·1350	47·8	0·004

VI. Zimtaldehyd.

C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$
	$+ TiCl_4$	
0·0460	20·8	0·045
0·1265	37·9	0·030
0·1820	51·2	0·028
0·4400	58·0	0·013
0·6470	65·8	0·010
0·8420	77·3	0·009
1·2120	82·3	0·007
1·4940	84·2	0·006
1·8600	89·5	0·005
	$+ SnCl_4$	
0·0436	19·1	0·044
0·0868	23·1	0·027
0·1293	29·1	0·023
0·1715	30·9	0·018
0·2550	31·1	0·012
0·4160	31·5	0·008
	$+ SiCl_4$	
0·0458	10·02	0·022
0·1794	33·70	0·019
0·2670	36·03	0·014
0·4350	37·70	0·009
0·6360	38·90	0·006
0·8970	36·70	0·004
1·1870	33·40	0·003

Ketone.

Sorgfältig gereinigtes Aceton besitzt eine kleine spezifische Leitfähigkeit ($\varkappa = 2·11 \cdot 10^{-6}$), die von den Berechnungen abgezogen wurde. Mit $TiCl_4$ bildet Aceton bei $C = 0·127$ Mol/Liter einen gelben Niederschlag; bei Steigerung der $TiCl_4$-Konzentration bildet sich an den Wänden des Gefässes ein gelber Belag und bei Steigerung der Titantetrachloridmenge erfolgt ein heftiges Aufbrausen und Bildung von Kondensationsprodukten[1]). Beim Zusatz von $SnCl_4$ entsteht zuerst an den Gefässwandungen ein Belag ($C = 0·496$ Mol/Liter), während erst bei $C = 0·795$ Mol/Liter eine schwache weisse Fällung auftritt. In beiden Fällen entstehen Additionsprodukte, z. B. hat Rosenheim[2]) ein Additionsprodukt von Aceton und Zinntetrachlorid von der Formel $(C_3H_6O)_2SnCl_4$ isoliert.

Mit $SiCl_4$ bis zu Konzentrationen $C = 1·135$ Mol/Liter bleibt die Flüssigkeit klar. $SnBr_4$ löst sich leicht auf ($C = 0·1068$ Mol/Liter),

---

[1]) Unter harzartigen Produkten liess sich Mesityloxyd feststellen.

[2]) Rosenheim, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, **3662. 1904.**

ohne einen Niederschlag zu bilden. Die spezifische Leitfähigkeit wächst (bei 0° C) durch Zusatz von $TiCl_4$, $SnCl_4$ und $SnBr_4$ an und fällt bei Zugabe von $SiCl_4$ schwach ab:

	C in Proz.	$\varkappa$
$TiCl_4$	0·876	$1·6 \cdot 10^{-4}$
	12·300	$8·1 \cdot 10^{-4}$
$SnCl_4$	0·845	$1·7 \cdot 10^{-4}$
	12·920	$2·9 \cdot 10^{-4}$
$SnBr_4$	0·400	$6·0 \cdot 10^{-5}$
	4·685	$2·6 \cdot 10^{-4}$
$SiCl_4$	0·736	$5·0 \cdot 10^{-4}$
	13·450	$3·2 \cdot 10^{-4}$

Die molaren Leitfähigkeiten sind bei $TiCl_4$ und $SnCl_4$ im ganzen untersuchten Konzentrationsgebiet praktisch, aber nicht numerisch, gleich, was auf die Bildung von beständigen Solvaten, die bei der Verdünnung nicht merklich zerfallen, zurückzuführen ist. $SiCl_4$-Lösung in Aceton verhält sich wie ein echtes Salz; die Werte fallen mit Konzentration stark ab.

Reines Acetophenon besitzt die spezifische Eigenleitfähigkeit $\varkappa = 5·2 \cdot 10^{-7}$. Bei Zusätzen von $TiCl_4$ und $SnCl_4$ nimmt die Intensivität der Färbung mit steigenden Konzentrationen zu:

$TiCl_4$

C in Mol/Liter	Verhalten
0·092	Gelber Niederschlag, Lösung gelb
0·270	Lösung wird blutrot
1·212	Sehr viel Niederschlag

$SnCl_4$

C in Mol/Liter	Verhalten
0·0436	Fällt ein weisser Niederschlag
0·1715	Lösung wird orangegelb
0·4160	Lösung wird rot
0·7950	Viel Niederschlag, gelber Belag

Bei Zugabe von $SiCl_4$ wird die Lösung gelb ($C = 0·0862$ Mol/Liter), dann ($C = 0·3$ Mol/Liter) trübe, bei $C = 0·415$ Mol/Liter setzt eine schwache HCl-Entwicklung ein. Durch Zusätze (bei 0° C) steigt $\varkappa$ bis zu einem gewissen Maximum und fällt dann wieder mit wachsender Konzentration ab:

	C in Mol/Liter	$\varkappa$
$TiCl_4$	0·842	$6·10 \cdot 10^{-5}$
$SnCl_4$	0·795	$3·16 \cdot 10^{-5}$
$SiCl_4$	0·415	$4·20 \cdot 10^{-6}$

Die Werte sind 10- bis 100mal kleiner als beim Aceton. Auch die molaren Leitfähigkeiten, die übrigens ein geringes, der Konzentration proportionales, Fallen aufweisen, sind beträchtlich kleiner.

Ausser der schwächenden Wirkung der Phenylgruppe sind auch hier die molaren Leitfähigkeiten abhängig von der Grösse der Dielektrizitätskonstante und der inneren Reibung, welche die Beweglichkeit der Ionen erschweren:

	ε_{20} (Dielektr. Konst.)			η_{25} (Reibung)
Aceton . . .	20·7	21·2	25	0·00308
Acetophenon	18	15·6		0·01800

Tabelle 7.

VII. Aceton.

C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$
	$+ TiCl_4$	
0·0461	1600	3·59
0·1265	2490	1·97
0·2260	2730	1·21
0·4410	6540	1·49
0·6470	8120	1·26
0·8420	10400	1·31
1·2120	14600	1·26
1·3770	18620	1·36
1·4940	20920	1·35
1·6780	21520	1·28
	$+ SnCl_4$	
0·2550	1734	0·68
0·3180	1750	0·55
0·4160	1825	0·44
0·4960	2960	0·60
0·6110	4680	0·77
0·7950	6570	0·83
0·9720	7920	0·82
1·1400	8420	0·74
1·4560	8660	0·60
	$+ SiCl_4$	
0·0430	5010	11·65
0·0863	4440	5·15
0·1706	3310	1·94
0·2534	3680	1·45
0·4150	3700	0·89
0·7910	3240	0·41
1·1350	2880	0·25
	$+ SnBr_4$ (VIIa)	
0·0091	603	6·60
0·0770	2190	2·85
0·1068	2600	2·43

VIII. Acetophenon.

C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$
	$+ TiCl_4$	
0·0461	200·8	0·435
0·0920	243·0	0·264
0·1820	271·0	0·149
0·2700	291·0	0·108
0·4410	353·0	0·080
0·6470	438·0	0·068
0·8420	614·5	0·073
1·2120	556·0	0·046
1·4940	424·0	0·028
1·8600	353·0	0·019
2·3060	353·0	0·015
	$+ SnCl_4$	
0·0436	100·8	0·231
0·0868	114·5	0·132
0·1715	125·5	0·073
0·2550	171·0	0·076
0·4160	246·0	0·059
0·7950	316·0	0·040
0·9720	206·0	0·021
1·1400	191·0	0·017
1·4560	188·0	0·013
	$+ SiCl_4$	
0·0430	34·4	0·080
0·0863	35·7	0·041
0·1706	38·9	0·023
0·3360	40·7	0·012
0·4150	42·1	0·010
0·7910	38·7	0·005
1·1350	31·8	0·003
1·4500	28·1	0·002

Nitrile.

Reinstes Acetonitril hatte in unserem Falle eine spezifische Leitfähigkeit ($\varkappa = 3{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$). Bei Zusatz von $TiCl_4$ fällt bei $C = 0{\cdot}842$ Mol/Liter ein gelber Niederschlag aus, der bei weiterem Zusatz nicht wesentlich zunimmt. Bei Zugabe von $SnCl_4$ (bei $C = 0{\cdot}0436$ Mol/Liter) fällt ein weisser Niederschlag aus, der sich mit steigender $SnCl_4$-Konzentration erheblich vergrössert. Mit Siliciumtetrachlorid wird die Flüssigkeit (bei $C = 0{\cdot}043$ Mol/Liter) trübe, nimmt dann (bei $C = 0{\cdot}415$ Mol/Liter) eine Gelbfärbung an, die immer dunkler wird und bei $C = 0{\cdot}791$ Mol/Liter setzt eine schwache HCl-Entwicklung unter Bildung von zwei Schichten ein.

Messbare Leitfähigkeitszunahme erfolgt beim $SiCl_4$ nicht. Beim $TiCl_4$ wächst $\varkappa$ allmählich an, dagegen mit $SnCl_4$ tritt bei $C = 0{\cdot}795$ Mol/Liter ein Maximum auf und zugleich fällt sehr viel Niederschlag aus. Die Werte sind ziemlich gross und erreichen fast die spezifischen Leitfähigkeiten des Äthylalkohols.

Die molaren Leitfähigkeiten verkleinern sich in beiden Fällen mit der Konzentration, und zwar sind die Werte bei $SnCl_4$ etwa zehnmal grösser wie bei $TiCl_4$. Es entstehen salzartig gebaute Solvate, die den Normalelektrolyten ähnlich sind. Die viel grösseren Werte von molarer Leitfähigkeit bei $SnCl_4$ zeigen, dass in diesem Falle ein gut dissoziiertes Additionsprodukt sich bildet. Im Gegenteil zu Alkoholen tritt hier die mehr salzbildende Eigenschaft von $SnCl_4$ zu Stickstoffverbindungen hervor[1]), und die Werte des molaren Leitvermögens für $TiCl_4$ sind dementsprechend kleiner. Additionsprodukte der Nitrile mit $TiCl_4$ und $SnCl_4$ sind bekannt. WERNER und PFEIFFER[2]) erwähnen eine Verbindung $SnCl_4 \cdot 2\,NCC_6H_5$ und $SnCl_4 \cdot 2\,NCC_2H_5$.

Benzonitril hat Eigenleitfähigkeit $\varkappa = 3{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$.

Mit $TiCl_4$ wird die Flüssigkeit orangegelb und es fällt ein gelber Niederschlag aus, der mit steigender $TiCl_4$-Konzentration sich erheblich vergrössert. Mit $SnCl_4$ fällt bei $C = 0{\cdot}0436$ Mol/Liter ein gelber Niederschlag aus, der ebenfalls sehr stark zunimmt, wobei die Lösung gelb wird. Mit $SiCl_4$ erfolgt, nach einer ursprünglichen Trübung, eine Gelbfärbung (mit einem Stich ins Rosa) der Flüssigkeit. Im Gegensatz zu Acetonitril bleibt die spezifische Leitfähigkeit des

---

[1]) Z. B. mit Anilin, wobei das Salz der Säure H_2SnCl_6 entsteht. [2]) WERNER und PFEIFFER, Z. anal. Ch. 17, 82. 1878.

Erläuterungen zu Fig. 2 bis 7.

I Methanol. *II* Äthylalkohol. *III* Allylalkohol. *IV* Benzylalkohol. *V* Benzaldehyd. *VI* Zimtaldehyd. *VII* Aceton. *VIII* Acetophenon. *IX* Acetonitril. *X* Benzonitril. *XI* Äthyläther. *XII* Dioxan. *XIII* *n*-Propylchlorid. *XIV* Isopropylchlorid. *XV* Benzalchlorid. *XVI* Benzylchlorid. *XVII* Äthylbromid. *XVIII* Allylchlorid.

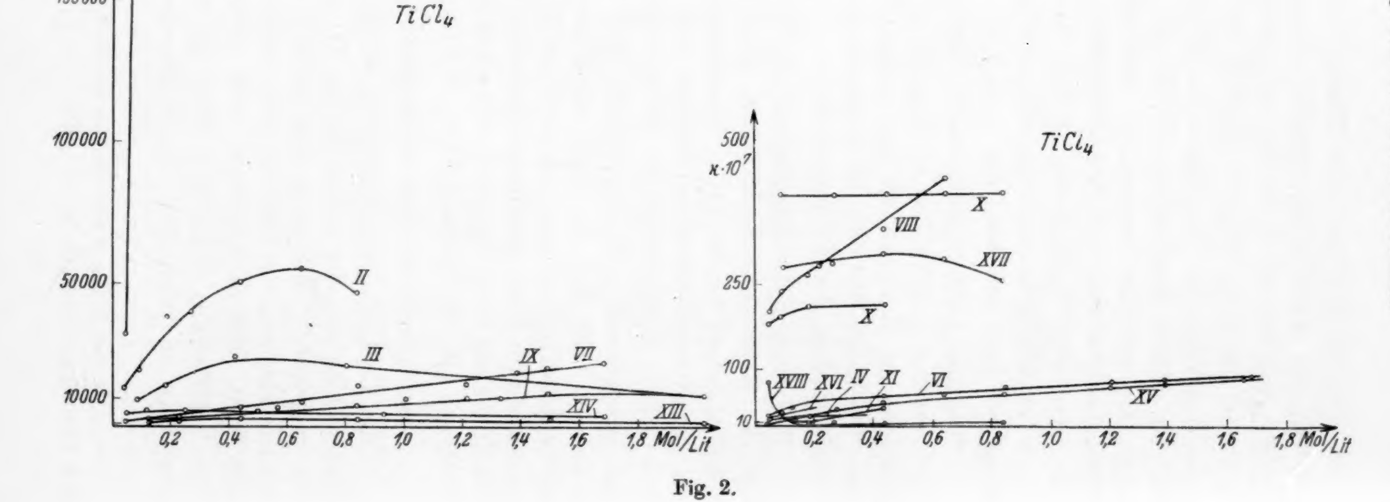


Fig. 2.

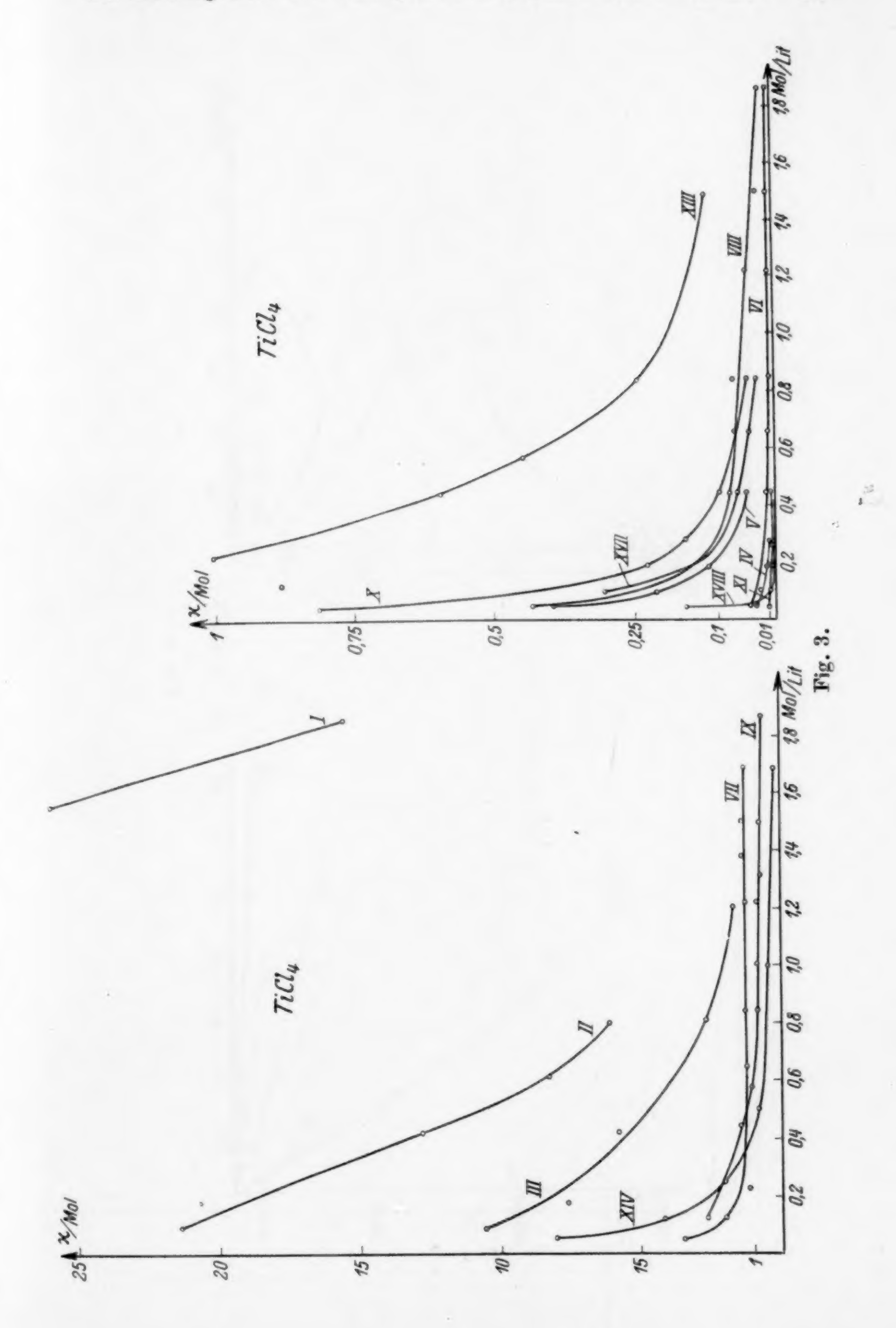

TiCl₄
κ/Mol
25
20
15
10
1,5
1
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
1,2
1,4
1,6
1,8 Mol/Lit
I
II
III
XIV
VII
IX
TiCl₄
κ/Mol
1
0,75
0,5
0,25
0,1
0,01
X
XIII
XVII
XVIII
XI
IV
V
VI
VIII

Fig. 3.

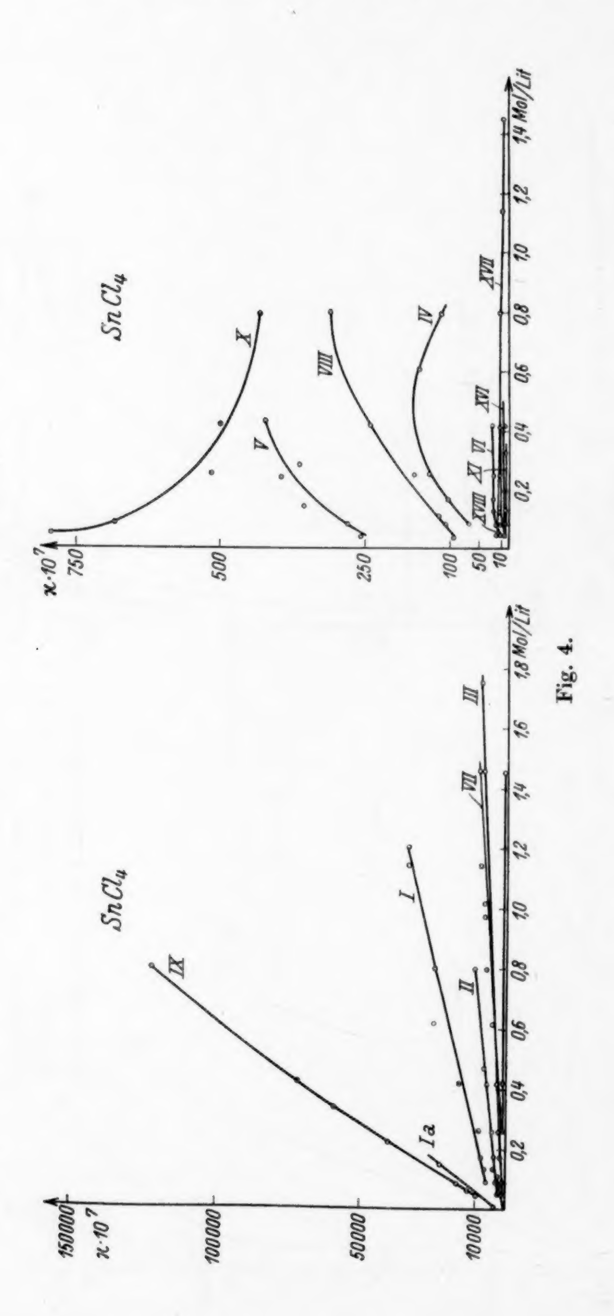
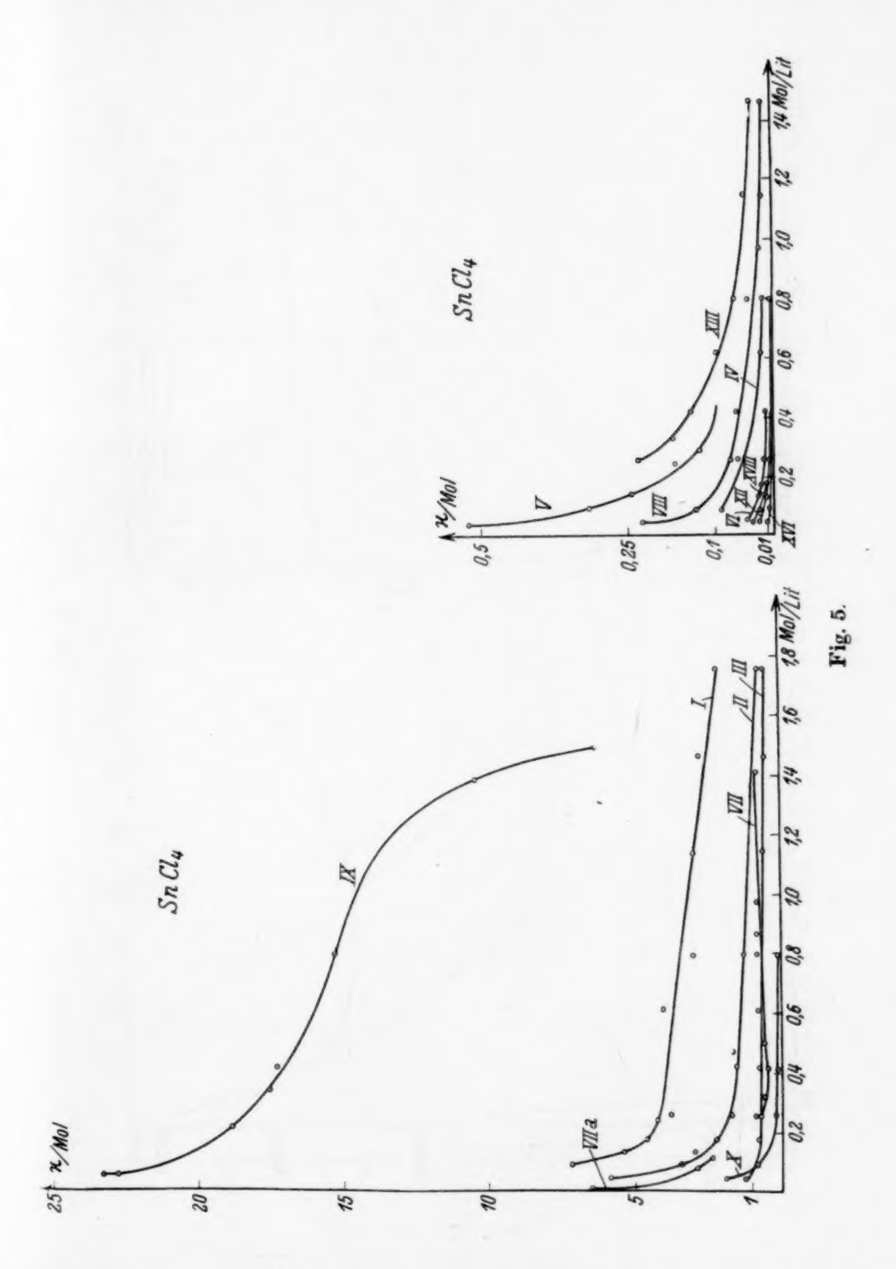
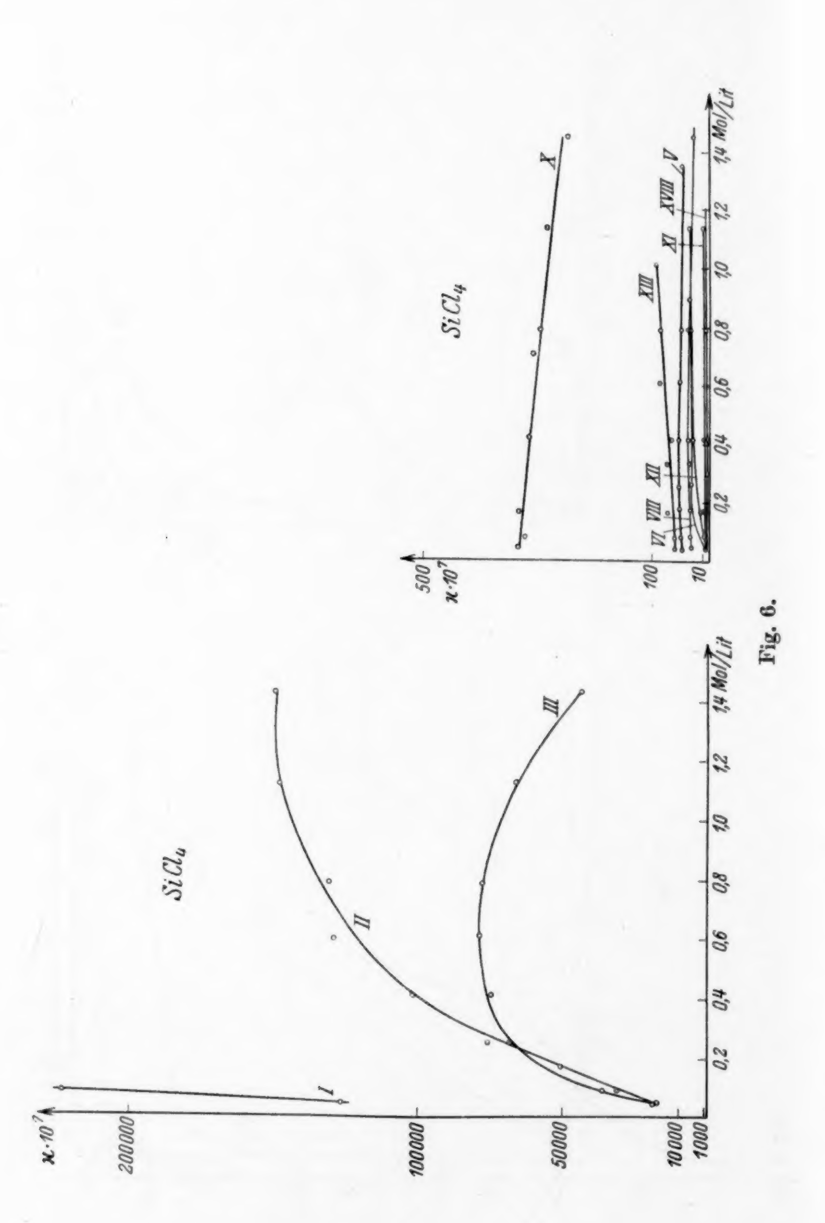

SnCl4
ϰ·10^7
150000
100000
50000
10000
IX
I a
I
II
VII
III
1,8 Mol/Lit
SnCl4
ϰ·10^7
750
500
250
100
50
10
X
V
VIII
IV
XVIII
XI
VI
XVI
XVII
1,4 Mol/Lit

Fig. 4.



$SnCl_4$
$SnCl_4$
IX
I
II
III
VII
VIIIa
X
V
VIII
XIII
IV
VI
XII
XVIII
$\varkappa$/Mol
Mol/Lit

Fig. 5.



Si Cl4
ϰ·10⁷
200000
100000
50000
10000
1000
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
1,2
1,4 Mol/Lit
I
II
III
Si Cl4
500
ϰ·10⁷
100
10
X
XIII
XI
XVIII
V
XII
VI
VIII

Fig. 6.

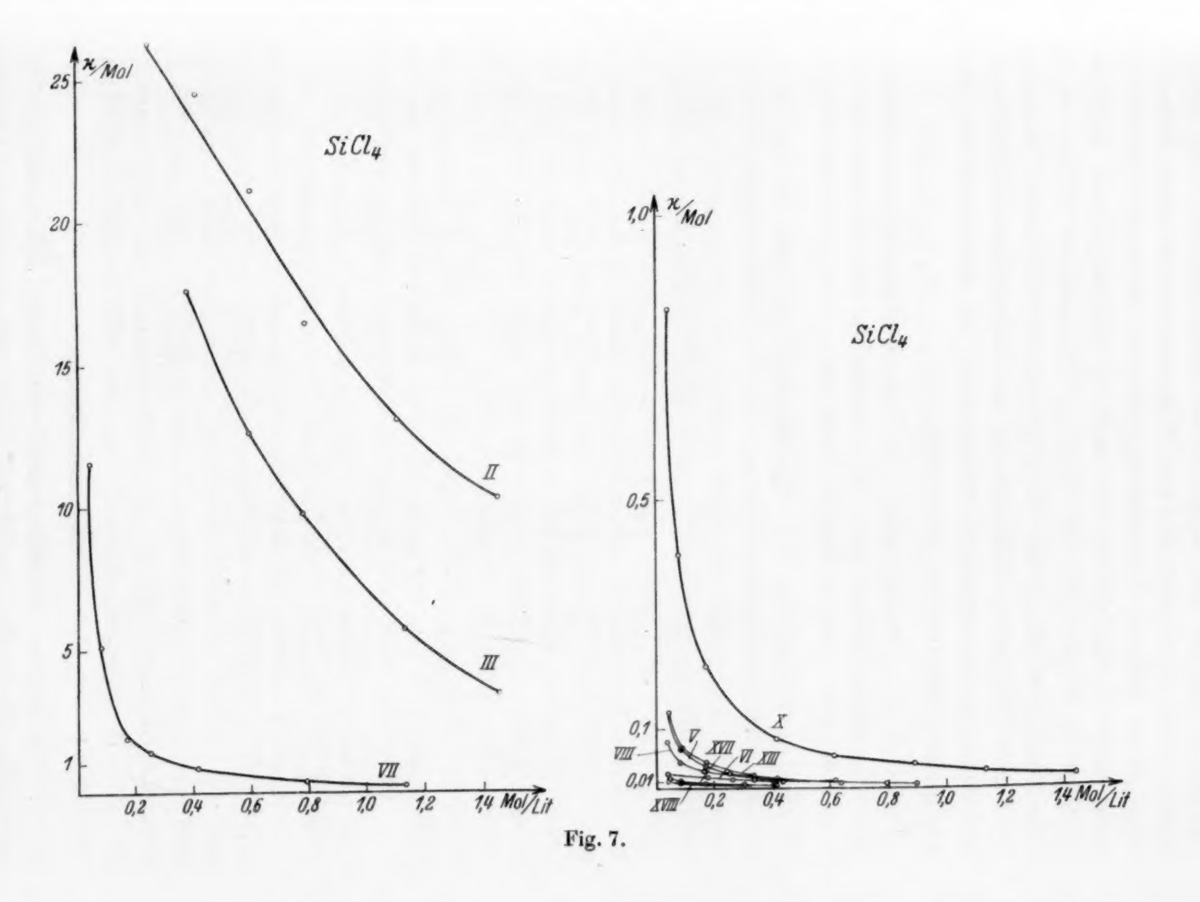
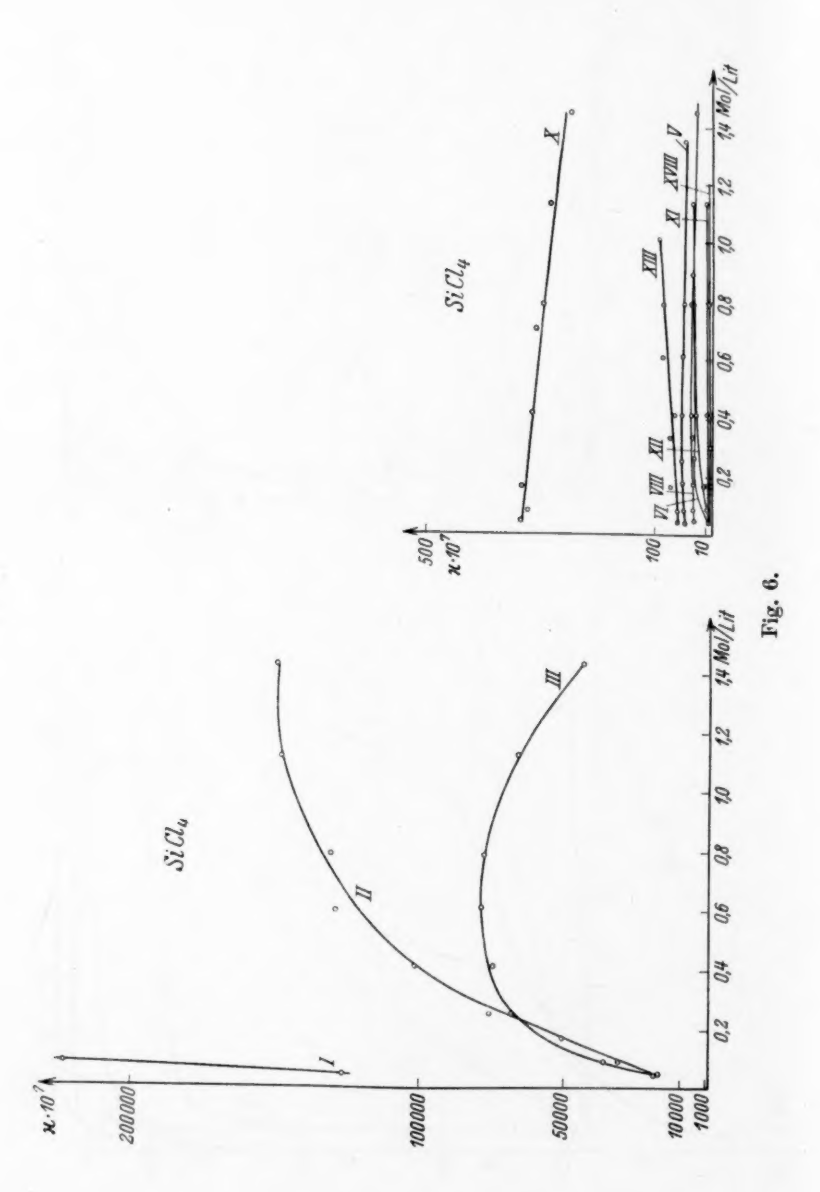
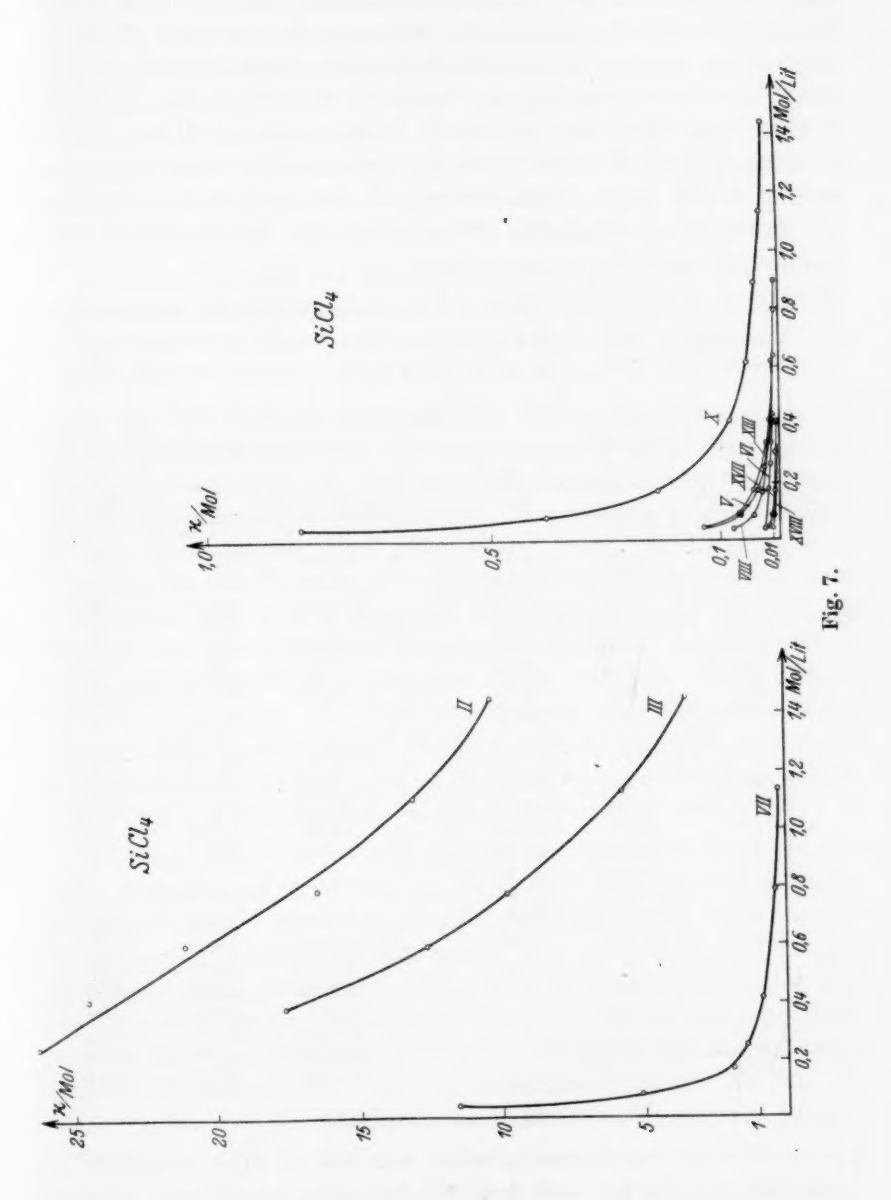

$SiCl_4$
$\varkappa/Mol$
25
20
15
10
5
1
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
1,2
1,4 Mol/Lit
II
III
VII
$SiCl_4$
$\varkappa/Mol$
1,0
0,5
0,1
0,01
X
V
XVII
VI
XIII
VIII
XVIII

Fig. 7.



SiCl4
κ·10^7
200000
100000
50000
10000
1000
I
II
III
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
1,2
1,4 Mol/Lit
SiCl4
500
κ·10^7
100
10
X
XIII
XI
XVIII
V
VI
VIII
XII

Fig. 6.



SiCl4
κ/Mol
Mol/Lit
II
III
VIII
SiCl4
κ/Mol
Mol/Lit
X
V
VI
XIII
XVII
XVIII
VIII

Fig. 7.

C_6H_5CN mit $TiCl_4$ konstant. Dagegen nimmt bei $SiCl_4$ $\varkappa$ langsam, bei $SnCl_4$ schneller mit steigender Konzentration zu. Die molaren Leitfähigkeiten nehmen mit der Konzentration in allen Fällen ab, was auf die Bildung von salzartig gebauten Solvaten hinweist. Die numerische Verkleinerung der molaren Leitfähigkeiten gegenüber CH_3CN lässt sich hier, wie auch in den anderen Fällen, auf die schwächende Wirkung der Phenylgruppe zurückführen. Ausserdem wird auch hier durch Verkleinerung der Dielektrizitätskonstante und die dadurch hervorgerufene Schwächung der dissoziierenden Kraft die molare Leitfähigkeit vermindert.

	ε_{25} Dielektr. Konst		η innere Reibung	spez. Leitfähigkeit
Acetonitril	35·8	36·4	0·00346 bis 357	2 bis $5 \cdot 10^{-7}$
Benzonitril	26·0	26·2	0·01240	$0·5 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 8.

IX. Acetonitril.

C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$
	$+ TiCl_4$	
0·1265	3420	2·71
0·5720	6225	1·09
0·8420	7150	0·85
1·0250	9160	0·89
1·2120	9920	0·82
1·3350	10290	0·77
1·4900	11130	0·75
1·8600	12000	0·65
	$+ SnCl_4$	
0·0436	9950	22·80
0·0868	16500	19·00
0·2130	40100	18·80
0·3360	59200	17·50
0·4160	72000	17·30
0·7950	122000	15·35
1·1400	117000	10·26
1·4560	91200	6·26

X. Benzonitril.

C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$
	$+ TiCl_4$	
0·0461	372·7	0·813
0·0920	438·0	0·476
0·1820	416·0	0·229
0·2700	435·0	0·161
0·4410	432·0	0·098
0·6470	435·0	0·067
0·8420	436·0	0·052
	$+ SnCl_4$	
0·0436	820·0	1·880
0·0868	718·0	0·827
0·2550	548·0	0·215
0·4160	532·0	0·126
0·7950	463·0	0·075
	$+ SiCl_4$	
0·0430	359·0	0·836
0·0863	349·0	0·405
0·1706	364·0	0·211
0·4150	345·0	0·083
0·6070	336·0	0·055
0·7910	323·0	0·041
1·1350	307·0	0·027
1·4500	277·0	0·019

Zusammenfassung.

1. Die molaren Leitfähigkeiten von Titan-, Zinn- und Siliciumtetrachlorid in Methyl- und Äthylalkohol verhalten sich wie Lösungen echter Salze und nehmen mit der Verdünnung stark zu. Die numeri-

schen Werte fallen in der Reihenfolge $SiCl_4$, $TiCl_4$ und $SnCl_4$ ab, das mit der Beständigkeit von Additionsverbindungen (Alkohol + Chlorid) zusammenhängt. Allyl- und Benzylalkohol bilden auch salzähnliche Komplexe, wobei bei grösserer $TiCl_4$- bzw. $SiCl_4$-Konzentration Allyl- und Benzylchlorid entstehen. Bei Benzylalkohol treten auch Färbungen auf, die auf konjugierte Doppelbindungen in diesen Additionsverbindungen zurückzuführen sind. Die geringen $\varkappa$/Mol-Werte beim Benzylalkohol werden durch kleine Dielektrizitätskonstante und durch die Wirkung der Phenylgruppe hervorgerufen.

2. Äthyläther gibt mit Titanchlorid einen gelben, mit Zinnchlorid einen weissen Niederschlag; $SiCl_4$ löst sich klar auf. Die gebildeten, sehr schwach dissoziierten Solvate sind salzähnlich gebaut. Dioxan bildet Additionsverbindungen, leitet aber nicht.

3. Im Äthylbromid lösen sich die drei anorganischen Chloride mit schwach gelber Farbe auf. Die spezifischen Leitfähigkeiten nehmen mit der Konzentration zu, dagegen fallen die molaren ab und zeigen Bildung von salzartigen Solvaten an. Propyl- und Isopropylchlorid verhalten sich ähnlich. Die $\varkappa$/Mol-Werte liegen bei Isoverbindung zehnmal höher als die beim *n*-Propylchlorid, was durch Beweglichkeit des tertiären *H*-Atoms bedingt ist. Benzylchlorid wird durch $TiCl_4$ und $SiCl_4$ verharzt, mit $SnCl_4$ bildet es farbige (gelbe) salzartige Komplexe. Benzalchlorid färbt sich mit $SnCl_4$ rotbraun. Beim Benzotrichlorid tritt schon mit $TiCl_4$ eine gelbrote Färbung auf. Wegen der salzartigen Beschaffenheit der $TiCl_4$-, $SnCl_4$- und $SiCl_4$-Komplexe und der dadurch bedingten festen Bindung bzw. Absättigung, wirken diese Stoffe bei der FRIEDEL-CRAFTSschen Reaktion nicht.

4. Acetaldehyd wird durch die drei anorganischen Chloride zersetzt. Benzaldehyd färbt sich mit $TiCl_4$ und $SnCl_4$ gelblich, es bleibt farblos mit $SiCl_4$. Zimtaldehyd gibt nach Zusatz von $TiCl_4$ mit der Konzentration zunehmende Färbungen von orangegelb über rot bis dunkelrot. $SnCl_4$ ruft gelbe, $SiCl_4$ rote Färbung hervor, die hier durch Vermehrung der konjugierten Doppelbindungen (vier) verstärkt werden. Bei hohen Konzentrationen der anorganischen Tetrachloride fallen Additionsprodukte von der Zusammensetzung: $Me^{IV}Cl_4 \cdot X_2$ ($Me = Ti, Si, Sn$; $X =$ Aldehyd) aus. Solvate sind salzartig gebaut.

5. Aceton gibt bei geringen Konzentrationen mit $TiCl_4$ salzartige Solvate; beim Zusatz von mehr Titanchlorid fallen gelbe Additionsprodukte aus. Mit Zinn- und Siliciumchlorid bleiben die Lösungen

farblos. Die molaren Leitfähigkeiten sind im ganzen untersuchten Konzentrationsbereich praktisch konstant, so dass Solvate mit der Verdünnung nicht merklich gespalten werden. Acetophenon gibt ähnliche Färbungen wie Zimtaldehyd. $\varkappa$/Mol-Werte sind geringer, wegen der Wirkung der C_6H_5-Gruppe.

6. Lösungen von $TiCl_4$ im Acetonitril zeigen sehr hohe Leitfähigkeitswerte an. $SiCl_4$ ist ohne Wirkung, dagegen bildet $SnCl_4$ salzähnlich gebaute Solvate. Beim Benzonitril treten Färbungen auf und die molaren Leitfähigkeiten sind numerisch klein.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Unterstützung der Arbeit zu grossem Dank verbunden.

Die Leitfähigkeit von Aluminiumbromid in nichtwässerigen Lösungen[1]).

Von

Eugen Wertyporoch und **Bruno Adamus.**

(Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Danzig.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 12. 33.)

Die früher durchgeführten Leitfähigkeitsversuche mit Aluminiumbromid- und Aluminiumchloridlösungen in Acyl- und Alkylhalogeniden wurden auf $AlBr_3$-Lösungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen, in Halogen- und Nitroderivaten des Benzols und Toluols übertragen, um Vergleiche über die Wirkungsweise der negativen Reste auf das Leitvermögen anzustellen.

Für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der FRIEDEL-CRAFTSschen Reaktion waren Leitfähigkeitsuntersuchungen[2]) und Überführungsversuche von Bedeutung. Diese haben gezeigt, dass die Bildung von Alkyl- oder Acylbenzolen in homogener Lösung über ein ternäres Produkt, bestehend aus Benzol, Alkyl- oder Acylhalogenid und $AlCl_3$ bzw. $AlBr_3$, vor sich geht. In diesem ternären Produkt wird das H-Atom des Kohlenwasserstoffes und das Halogen der Halogenverbindung gelockert; durch Entweichen von HCl bzw. HBr wird das Gleichgewicht verschoben und das Endprodukt stabilisiert.

$$\{C_6H_6 + ClC_2H_5 + AlCl_3\} \longrightarrow C_6H_5C_2H_5 + HCl + AlCl_3.$$

Analog, aber mit viel schlechterer Ausbeute, verläuft die FRIEDEL-CRAFTSsche Reaktion bei Anwendung von $FeCl_3$[3]), weil dabei die kondensierende und HCl abspaltende Wirkung des Eisenchlorids in den Vordergrund tritt. Hier, wie auch bei Anwendung von $ZnCl_2$ $(+HCl)$ treten stark leitende Komplexe auf.

Bekannt ist, dass die Alkylierung bzw. Acylierung von Benzol und seinen Derivaten sehr leicht erfolgt. Wird aber ein, oder werden mehrere H-Atome im Benzol durch negative Reste erstzt (Cl, NO_2, CN), so bleibt die FRIEDEL-CRAFTSsche Reaktion aus. Chlorbenzol

---

[1]) V. Mitteilung: Über Leitfähigkeiten von Metallchloriden in nichtwässerigen Lösungen. III. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **166**, 205. 1933. [2]) E. WERTYPOROCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1369. 1931. E. WERTYPOROCH und T. FIRLA, Z. physikal. Ch. (A) **162**, 398. 1932. [3]) E. WERTYPOROCH und I. KOWALSKI, Z. physikal. Ch. (A) **166**, 205. 1933.

lässt sich sehr schlecht alkylieren, Nitrobenzol und Dichlorbenzole reagieren überhaupt nicht. Die Erhöhung von Temperatur und Druck haben keinen Erfolg auf die Reaktion.

Es war deswegen von Interesse, durch Leitfähigkeitsuntersuchungen in halogenierten und nitrierten Benzolen und Toluolen mit $AlBr_3$ (weil $AlCl_3$ wegen seiner Schwerlöslichkeit wenig geeignet war) festzustellen, warum die erwähnten Stoffe nach FRIEDEL-CRAFTS nicht reagieren.

Ausserdem wurden Leitfähigkeitsmessungen mit Acetonitril, Trichloracetonitril, Äthoxydichlor- und Diäthoxymono-chloracetonitril ausgeführt. Schliesslich wurde das Leitvermögen von $ZnCl_2$ in Acetonitril nach Einleitung von HCl-Gas untersucht.

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden sorgfältigst gereinigte, selbst dargestellte Präparate benutzt. Die Flüssigkeiten Fluor-, Chlor-, Brom-, Jodbenzol, *o*- und *m*-Nitrotoluole, Nitrobenzol, *o*- und *m*-Bromtoluole, Acetonitril, Trichloracetonitril, Benzonitril, wurden nach üblichen Verfahren gereinigt und aus einer Glasapparatur zweimal destilliert, wobei nur die Mittelfraktion verwendet wurde. Feste Stoffe, wie *p*-Nitrotoluol, *p*-Dichlor- und *p*-Dibrombenzol, *p*-Bromtoluol wurden mehrere Male umkristallisiert. Aluminiumbromid wurde zweimal im Vakuum destilliert. Die Messungen wurden mit derselben Apparatur wie in früheren Arbeiten durchgeführt, wobei für jeden Versuch 10 cm^3 Flüssigkeit verwendet wurde. Die Eigenleitfähigkeiten der Flüssigkeiten wurden von den gemessenen Werten abgezogen. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus drei Versuchen.

Kohlenwasserstoffe.

In aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Toluol und Xylol, löst sich $AlBr_3$ leicht auf, aber diese Lösungen leiten nicht merklich ($\varkappa = 10^{-9}$), was mit der sehr kleinen Dielektrizitätskonstante (0 bzw. 0·04) dieser Lösungsmittel wohl im Einklang steht[1]). Durch Einleiten von HCl bzw. HBr in eine konzentrierte $AlBr_3$-Lösung dieser Kohlenwasserstoffe fallen dicke Öle aus[2]), die ein starkes Leitvermögen besitzen ($\varkappa \approx 10^{-3}$) und je nach $AlBr_3$-Mengen verschiedene Zusammensetzung haben[3]). Worauf diese starke Leitfähigkeit zurück-

[1]) Beim längeren Stehen von $AlBr_3$-Lösungen in diesen Kohlenwasserstoffen treten sehr weitgehende Veränderungen der Kohlenwasserstoffe ein, indem durch Hydrierung verschiedene Cyclohexanderivate entstehen. Vgl. WERTYPOROCH und SAGEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1306. 1933. [2]) PLOTNIKOW, J. Russ. Ges. [chem.] **40**, 391. 1908. WERTYPOROCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1367. 1931. [3]) Die Zusammensetzung ist verschieden, je nach den Mengen von $AlBr_3$ und HBr bzw. HCl. Auch wird das in Benzol unlösliche $AlCl_3$ durch HCl- bzw. HBr-Gas in eine ölige Masse überführt, die sehr stark leitet.

zuführen ist, liess sich nicht einwandfrei feststellen. Bei der Elektrolyse[1]) wird auf der Kathode *Al*, auf der Anode Benzol bzw. Toluol neben Brom bzw. Chlor ausgeschieden, so dass für die Leitfähigkeit wahrscheinlich $AlBr_3$-Solvate mit eingelagerten Kohlenwasserstoffen und *HCl*- bzw. *HBr*-Molekülen ausschlaggebend sind. Nach Zusatz von Acyl- bzw. Alkylhalogeniden zu verdünnten $AlBr_3$-Lösungen in oben erwähnten Kohlenwasserstoffen tritt unter intensiver Rotfärbung Bildung eines ternären, leitenden Produktes ein[2]), wobei alkylierte bzw. acylierte Kohlenwasserstoffe entstehen (FRIEDEL-CRAFTSsche Reaktion).

Halogenbenzole.

Die Leitfähigkeitsmessung wurde bei 0° C ausgeführt und für jede Messung 10 cm^3 Lösungsmittel verwendet, wobei die eingetretene Volumenvergrösserung bei der Berechnung berücksichtigt wurde. In den Reihen der Halogenbenzole sind Chlor- und Brombenzol ($+ AlBr_3$) nicht leitend. Chlorbenzol besitzt keine Eigenleitfähigkeit und leitet sogar auf Zusatz von 0·7885 g $AlBr_3$ nicht; es färbt sich dabei gelb. Die Flüssigkeit dampft an der Luft und riecht nach *HBr*. Die Leitfähigkeit des Brombenzols ist ebenso wie die des Chlorbenzols auch nach Zusatz von $AlBr_3$ gleich Null. Es wurde 1·3830 g $AlBr_3$ zugegeben und damit lediglich eine gelbrote Färbung hervorgerufen. Fluor- und Jodbenzol besitzen in reinem Zustande keine Eigenleitfähigkeit. Erst bei Zusatz von 0·6088 g bzw. 0·3800 g $AlBr_3$ beginnen beide zu leiten und erreichen für eine 19·35 %ige bzw. 24·2 %ige Lösung die Werte $\varkappa = 5{\cdot}09 \cdot 10^{-5}$ bzw. $1{\cdot}02 \cdot 10^{-4}$. Das Leitvermögen steigt schwach an und die Lösungen färben sich rotbraun bis braun. Die molekularen Leitfähigkeiten werden mit der Verdünnung immer kleiner, weil die durch Solvatisierung gebildeten, leitenden Autokomplexe zerfallen. $\frac{\varkappa}{\mathrm{Mol}}$-Werte steigen deswegen mit der Konzentration an. Ähnliches Verhalten zeigen $AlBr_3$-Lösungen in Äther[3]).

Dichlorbenzole. Das feste para-Dichlorbenzol vom Smp. 53° C leitet in geschmolzenem Zustand nicht; sogar nach Zusatz von 10% $AlBr_3$ ist die hellgelbe Lösung nicht leitend. Auch meta-Dichlorbenzol leitet bei gleicher $AlBr_3$-Konzentration nicht (0° C),

---

[1]) PLOTNIKOW, loc. cit. GUSTAVSON, Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 2151. 1878.
[2]) WOHL und WERTYPOROCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1365 und folgende. 1931; auch WERTYPOROCH und FIRLA, loc. cit. [3]) Vgl. WOHL und WERTYPOROCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1361. 1931.

bei 20° C lässt sich ein schwaches Leitvermögen $\varkappa = 7 \cdot 10^{-7}$ feststellen. Die Flüssigkeit färbt sich dabei gelbbraun. Ortho-Dichlorbenzol besitzt keine Eigenleitfähigkeit, jedoch beginnt es nach Zusatz von ganz kleinen Mengen $AlBr_3$ zu leiten und erreicht für eine 18·96%ige Lösung den Wert $\varkappa = 7{\cdot}31 \cdot 10^{-5}$ bei 17° C. Die Lösung färbt sich zuerst lichtgelb, wird gelbbraun und zum Schluss braun und dampft an der Luft, weil solche konzentrierte $AlBr_3$-Lösungen mit Luftfeuchtigkeit zum Teil unter HBr-Entwicklung hydrolysieren. Bei der Konzentration von 0·1 Mol $AlBr_3$ pro Liter bildet die Kurve der molaren Leitfähigkeit ein Maximum und mit zunehmender Konzentration fällt $\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$ schnell zurück. Nach Zusatz von Benzol wird die Leitfähigkeit verkleinert, wobei Benzol als indifferentes Lösungsmittel wirkt. Ganz anders verhält sich ortho-Dichlorbenzol bei der Verdünnung mit Äthylbromid[1]); die Leitfähigkeiten steigen um etwa das 100fache des ursprünglichen Wertes an. Beim Chlor- und Brombenzol bedingt der Zusatz von Äthylbromid auch ein starkes Leitvermögen, das in der Grössenordnung des Fluor- bzw. Jodbenzols liegt, trotzdem Chlor- und Brombenzol keine leitende Lösung mit $AlBr_3$ geben. Dies kann man so erklären, dass Pseudosalzsolvate von Äthylbromid und Aluminiumbromid Halogenbenzole als Ganzes einlagern können, wobei als Additionsstelle wahrscheinlich eine der Doppelbindungen wirkt (ähnlich wie beim Hexaäthylbenzol in C_2H_5Br-Lösung mit $AlBr_3$[2])). Somit ist auch die Reaktionsträgheit bzw. Unfähigkeit der Halogenbenzole bei der Friedel-Craftsschen Reaktion erklärt. Einige Halogenbenzole (Jod und Fluor) können zwar leitende Additionsprodukte bilden, aber die Lockerung des Wasserstoffes in diesen Verbindungen ist sehr gering; sie wird noch durch die Anwesenheit des Halogens irgendwie erschwert. (Diese Verbindungen lassen sich nicht alkylieren.) Andererseits werden auch Halogenatome selbst durch $AlBr_3$ nicht gelockert und man kann daher auf diese Weise nicht zum Diphenyl gelangen. Dagegen kann der Wasserstoff des Benzolkernes reagieren, insofern ein additionsfähiges Gebilde an der Reaktion teilnimmt; z. B. Anlagerungen von Phthalsäureanhydrid an Halogenbenzole (+ $AlBr_3$ oder $AlCl_3$) sind möglich, weil der Carbonylsauerstoff seinerseits auf den Kernwasserstoff anziehend wirkt[3]):

---

[1]) Wertyporoch und Firla, Nicht publiziert. [2]) A. Wohl und E. Wertyporoch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1367. 1931. [3]) A. P. 1746736. Goldberg, J. chem. Soc. London **1931**, 2829. E. P. 288884.

$$C_6H_5Cl \;(Cl, H) + C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>O \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}COOH\\CO\,C_6H_4\,Cl\end{matrix}$$

Tabelle 1.

C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$
	Fluorbenzol.	
0·224	37·7	0·017
0·360	96·5	0·027
0·546	216·5	0·040
0·708	509·0	0·072
	Jodbenzol.	
0·141	44	0·031
0·291	108·5	0·037
0·387	188·5	0·049
0·550	220	0·040
0·798	904	0·113
0·902	1015	0·112

C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$
	o-Dichlorbenzol.	
0·022	63	0·288
0·037	87	0·236
0·054	88	0·161
0·080	315	0·392
0·125	482	0·384
0·148	586	0·395
0·235	593	0·253
0·362	666	0·184
0·505	687	0·136
0·710	731	0·103

In der Tabelle bedeutet C die Konzentration in Mol pro Liter, $\varkappa$ ist die spezifische Leitfähigkeit, $\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$ die molare Leitfähigkeit.

Halogentoluole.

Chlortoluole. Die untersuchten Chlortoluole besitzen keine Eigenleitfähigkeit. Wegen besserer Löslichkeit von $AlBr_3$ wurden die Messungen bei 22° C ausgeführt. Bei Zusatz von ganz kleinen Mengen $AlBr_3$ tritt eine schwache Trübung ein[1]), die schon bei früheren Messungen beobachtet wurde. Merkliches Leitvermögen tritt erst bei etwa 1%iger Lösung auf. Die Lösungen färben sich gelb und gehen über Gelbbraun in fast schwarzes Dunkelbraun über. Für eine etwa 12%ige Lösung sind die spezifischen Leitfähigkeiten für:

ortho-	para-	meta-Chlortoluol
$\varkappa = 1{\cdot}30 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}65 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}36 \cdot 10^{-4}$.

Bei der meta-Verbindung liegt der Wert für $\varkappa$ bei einer 15%igen Lösung am höchsten und beträgt $2{\cdot}56 \cdot 10^{-4}$. Die molekularen Leitfähigkeiten fallen ebenso wie bei Fluor- und Jodbenzol mit der Verdünnung ab und sind für das meta- und ortho-Chlortoluol etwa sechsmal grösser als für para-Chlortoluol.

[1]) Vgl. E. Wertyporoch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1399. 1931.

Bromtoluole besitzen ebenfalls keine Eigenleitfähigkeit und werden erst bei Zusatz von etwa 2 % $AlBr_3$ leitend. Die spezifischen Leitfähigkeiten des *o*- und *m*-Derivates haben für eine 10 % ige Lösung praktisch den gleichen Wert $\varkappa = 8{\cdot}40 \cdot 10^{-5}$ bzw. $8{\cdot}18 \cdot 10^{-5}$. Die Farbe der Flüssigkeit geht aus Gelb über Braun in Schwarzbraun über. Die molaren Leitfähigkeiten sind für beide Bromtoluole fast gleich und zeigen ähnliches Verhalten wie die der Chlortoluole, d. h. sie nehmen mit der Konzentration zu. $\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$ -Werte bei den chlorierten und bromierten Toluolen sind klein und fallen mit der Verdünnung zurück, was auf die Unbeständigkeit der Pseudosalzsolvate zurückzuführen ist:

$[Al(CH_3C_6H_4R)_n](AlBr_4)$ bzw. $[Al(CH_3C_6H_4R)_n](AlBr_4)_3$ $R = Cl, Br$.

Interessant ist die Tatsache, dass in Chlortoluolen die molaren Leitfähigkeiten höher liegen als in Bromtoluolen; in beiden Fällen ist die Reihenfolge gleich: $p < o < m$. Dieses Verhalten kann man durch die Lockerung des Kernwasserstoffes, die bei der meta-Verbindung am grössten ist, erklären (vgl. die Additionsfähigkeit des Resorcins[1])).

CH_3 … Cl … H ~ OH … OH … H

Die Lockerung des Kernwasserstoffes ist bei der ortho-Verbindung geringer, (CH_3, Cl), aber es können durch die Anlagerung von $AlBr_3$ an die Doppelbindung[2]) zwischen CH_3 und Cl salzartige Verbindungen entstehen, so dass die molaren Leitfähigkeiten des meta-

[1]) Bei den aromatischen Verbindungen wirken Cl-, CH_3-, NH_2-, Br-, OH- u. a. Gruppen lockernd auf H-Atome, die in ortho- und para-Stellung sich befinden. Bei der meta-Verbindung addieren sich die beiden Wirkungen.

[2]) Z. B. bildet Brenzcatechin ein sehr schwer lösliches Bleisalz, Alizarin bildet mit $Al(OH)_3$ Lacke, was sich durch Nebenvalenzwirkung von Doppelbindungen zwischen beiden OH-Gruppen erklären lässt.

O — Pb … O O … O — $Al(OH)_3$ … O … O

und ortho-Halogentoluols einen sehr kleinen Unterschied zeigen. Bei para-Derivaten sind die molaren Leitfähigkeiten am geringsten, weil die lockerungsfähigen para-*H*-Atome nicht vorhanden sind.

Tabelle 2.

C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$
	o-Chlortoluol.	
0·224	43	0·193
0·352	88	0·250
0·475	145	0·306
0·627	529	0·845
	m-Chlortoluol.	
0·045	—	—
0·104	134	0·129
0·165	335	0·234
0·214	507	0·237
0·299	797	0·272
0·364	1058	0·291
0·455	1355	0·298
0·541	2560	0·528
	p-Chlortoluol.	
0·026	—	—
0·034	19·2	0·004
0·051	25·3	0·050
0·075	41·3	0·055
0·111	65·6	0·059
0·168	109·5	0·066
0·266	227·5	0·086
0·425	433·0	0·102
0·613	679·0	0·111

C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$
	o-Bromtoluol.	
0·078	14·9	0·019
0·127	32·1	0·025
0·182	80·5	0·044
0·305	163·6	0·054
0·407	362	0·088
0·518	630	0·122
0·567	818	0·144
	m-Bromtoluol.	
0·027	6·6	0·024
0·048	6·8	0·014
0·068	6·8	0·010
0·095	19·2	0·020
0·141	44·7	0·038
0·227	134	0·059
0·347	257	0·074
0·434	508	0·117
0·617	840	0·136
	p-Bromtoluol.	
0·064	—	—
0·098	34·6	0·035
0·165	66·0	0·040
0·234	70·4	0·030
0·425	81·0	0·019
0·537	94·3	0·018

Nitroverbindungen.

Ein ganz anderes Bild zeigen Nitroverbindungen, wie Nitrobenzol und Nitrotoluole, die bekannte[1]) Additionsverbindungen mit $AlCl_3$ bzw. $AlBr_3$ geben.

Nitrobenzol leitet in gereinigtem Zustande nicht, aber schon eine geringe Menge $AlBr_3$ verleiht ihm ein merkliches Leitvermögen, welches sehr rasch ansteigt. Die Farbe wird nicht geändert, aber die Lösung dampft an der Luft und entwickelt *HBr*-Gas. Der Versuch wurde bei Zimmertemperatur vorgenommen (23° C). Für eine 0·21 %ige Lösung ist $\varkappa = 2{\cdot}75 \cdot 10^{-5}$ und bei 17·05 %iger Lösung beträgt $\varkappa = 1{\cdot}82 \cdot 10^{-3}$. Die molekulare Leitfähigkeit bildet bei kleinen Kon-

[1]) MENSCHUTKIN, Chem. Ztrblt. **1910**, I, 167.

zentrationen, zwischen 0·01 und 0·03 Mol $AlBr_3$ pro Liter, ein Maximum, fällt dann ein wenig und bleibt bis zur Löslichkeitsgrenze konstant $\left(\frac{\varkappa}{\text{Mol}}\text{ etwa }4\right)$. Die Konstanz der molaren Leitfähigkeit kann man, in dem Konzentrationsgebiet von 0·1 bis 0·43 Mol $AlBr_3$ pro Liter, mit der Beständigkeit der gebildeten Solvate erklären. MENSCHUTKIN[1]) isolierte Additionsverbindungen von der Zusammensetzung $AlBr_3 \cdot C_6H_5NO_2$[2]), $AlCl_3 \cdot 1C_6H_5NO_2$ und $AlCl_3 \cdot 2C_6H_5NO_2$. Die molaren Leitfähigkeiten sind 30- bis 50 mal grösser als bei Halogentoluolen, weil die doppelt gebundenen Sauerstoffatome der Nitrogruppe (ähnlich wie Carbonylsauerstoffe in Säurechloriden[3])) mit $AlBr_3$ salzartig gebaute Additionsprodukte bilden. Die Reaktionsträgheit der Nitrobenzole mit Alkyl- bzw. Acylhalogeniden nach FRIEDEL-CRAFTS lässt sich so erklären, dass die Nitrogruppen das $AlCl_3$ bzw. $AlBr_3$ so stark binden, dass es die Fähigkeit verliert, Halogenatome in Alkyl- bzw. Acylhalogeniden zu lockern; es entsteht kein ternäres Produkt. Wenn nun z. B. eine $AlBr_3$-Lösung in Nitrobenzol mit Äthylbromid versetzt wird, fällt die Leitfähigkeit zurück, indem das $AlBr_3$ sich zwischen beide Lösungsmittel verteilt.

Nitrotoluole.

Die drei Nitrotoluole leiten in reinem Zustande nicht. Nach Zusatz von $AlBr_3$ verhält sich das ortho-Nitrotoluol (0° C) ebenso wie Nitrobenzol, seine hellgelbe Farbe bleibt unverändert. Die spezifische Leitfähigkeit nimmt allmählich mit der Menge des zugegebenen $AlBr_3$ zu. Bei Zugabe von $AlBr_3$ zu meta-Nitrotoluol entsteht anfangs ein Niederschlag, der sich später wieder löst. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst hellgelb, dann weinrot. Die spezifische Leitfähigkeit nimmt mit der Menge des $AlBr_3$ stärker zu als beim ortho-Nitrotoluol. An der Luft entwickeln sich HBr-Dämpfe. Die Messungen wurden bei 16° C ausgeführt, weil das $AlBr_3$ sich bei 0° C sehr langsam löste.

Das ortho- und meta-Nitrotoluol verhält sich ganz anders wie das para-Derivat. Die molaren Leitfähigkeiten der beiden Stoffe zeigen, dass in den Lösungen salzartige Solvate vorliegen, weil die Leitfähigkeiten mit der Konzentration abnehmen. Wahrscheinlich

---

[1]) MENSCHUTKIN, Chem. Ztrblt. **1910**, I, 167. [2]) Die Bildung eines Maximums kann auch mit der Entstehung beständiger Additionsprodukte zusammenhängen. Vgl. auch Anmerkung beim Acetonitril (S. 39). [3]) Vgl. E. WERTYPOROCH und T. FIRLA, WERTYPOROCH und KOWALSKI, loc. cit.

sind in diesen zwei Fällen Additionsprodukte anders gebaut wie beim para-Nitrotoluol.

Die Messung der Leitfähigkeit des *p*-Nitrotoluols wurde bei seiner Schmelztemperatur (54° C) ausgeführt. Von den drei Nitrotoluolen leitet es am besten. Seine spezifische, sowie seine molare Leitfähigkeit zeigt sehr grosse Ähnlichkeit mit der des Nitrobenzols. Die Kurve der molaren Leitfähigkeit besitzt ebenfalls ein Maximum bei fast denselben $AlBr_3$-Konzentrationen und verläuft dann ebenso wie beim Nitrobenzol.

Tabelle 3.

C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$	C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$
	Nitrobenzol.			*m*-Nitrotoluol.	
0·0066	230	3·49	0·0081	48	0·59
0·0127	673	5·03	0·0278	2190	7·86
0·0310	1560	5·03	0·0784	3585	4·57
0·0569	2480	4·36	0·1235	4150	3·36
0·0985	4375	4·44	0·1565	4790	3·06
0·2140	8680	4·06	0·2147	5690	2·64
0·2990	11140	3·83	0·2920	8000	2·72
0·4290	16300	3·79	0·3890	8170	2·10
0·6380	18200	2·85	0·5375	9660	1·79
	o-Nitrotoluol.		0·6625	10150	1·56
0·0205	584	2·83		*p*-Nitrotoluol.	
0·0305	730	2·40	0·0059	180	0·34
0·0395	860	2·18	0·0235	1038	4·42
0·0634	1135	1·79	0·0483	1665	3·45
0·0785	1383	1·76	0·0594	2126	3·58
0·1177	1850	1·57	0·0857	2750	3·21
0·1515	2228	1·47	0·1550	4970	3·21
0·2180	2935	1·35	0·2100	6490	3·09
0·4850	3400	0·74	0·2700	8550	3·17
0·7260	6340	0·87	0·3760	10280	2·74
			0·6320	18000	2·85

Nitrile.

Die stärksten molaren Leitfähigkeiten zeigen Nitrile, wie Benzonitril und Acetonitril. Das Acetonitril besitzt eine kleine Eigenleitfähigkeit ($8 \cdot 10^{-8}$). Nach Hinzufügen des $AlBr_3$ entsteht zunächst ein weisser Niederschlag, der sich später löst. Bei Zugabe des $AlBr_3$ zischt das Acetonitril, die spezifische Leitfähigkeit wird grösser und erreicht beträchtliche Werte, z. B. bei 0·0435, 0·286 und 0·5425 Mol $AlBr_3$ pro Liter sind die Werte für $\varkappa = 2{\cdot}52 \cdot 10^{-3}$, $1{\cdot}74 \cdot 10^{-2}$ und $2{\cdot}52 \cdot 10^{-2}$. Die molare Leitfähigkeit bildet bei geringer Konzentration ein Maximum (0·116 Mol $AlBr_3$ pro Liter), dann fällt die Kurve langsam ab. Die gebildeten Verbindungen bzw. Solvate sind nur im engen

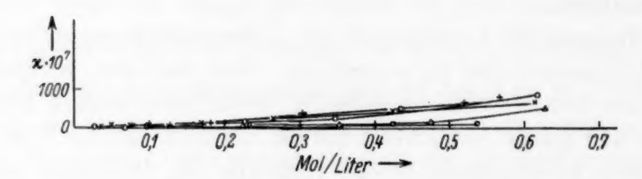


Fig. 1a. ○ *m*-Bromtoluol. △ o-Chlortoluol. + *o*-Bromtoluol. × *p*-Chlortoluol. □ *p*-Bromtoluol.

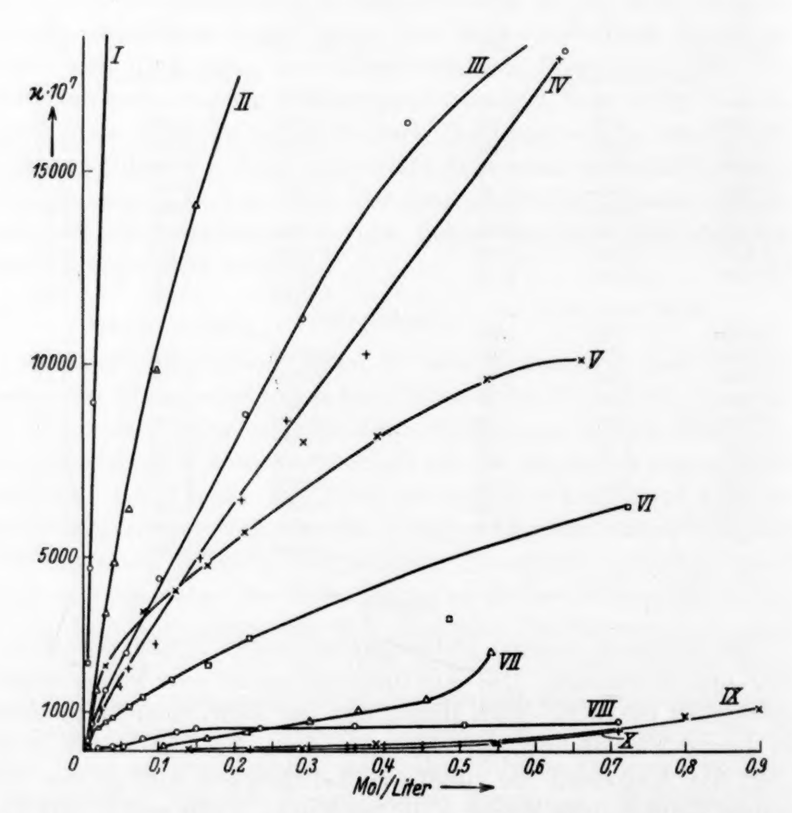


Fig. 1b. *I* Acetonitril. *II* Benzonitril. *III* Nitrobenzol. *IV* *p*-Nitrotoluol. *V* *m*-Nitrotoluol. *VI* *o*-Nitrotoluol. *VII* *m*-Chlortoluol. *VIII* *o*-Dichlorbenzol. *IX* Jodbenzol. *X* Fluorbenzol.

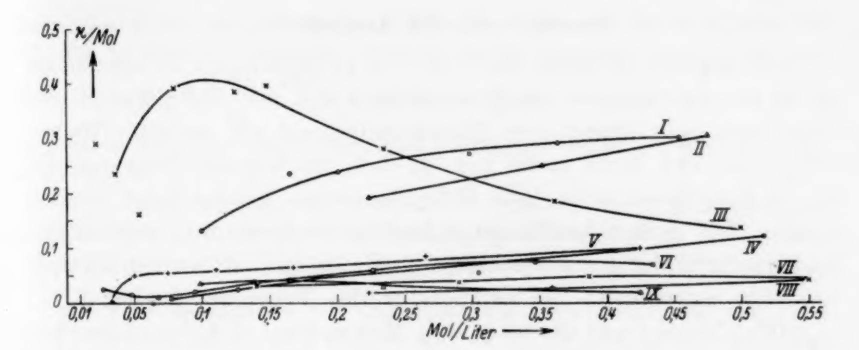


Fig. 2a. *I* *m*-Chlortoluol. *II* *o*-Chlortoluol. *III* *o*-Dichlorbenzol. *IV* *o*-Bromtoluol. *V* *p*-Chlortoluol. *VI* *m*-Bromtoluol. *VII* Jodbenzol. *VIII* Fluorbenzol. *IX* *p*-Bromtoluol.

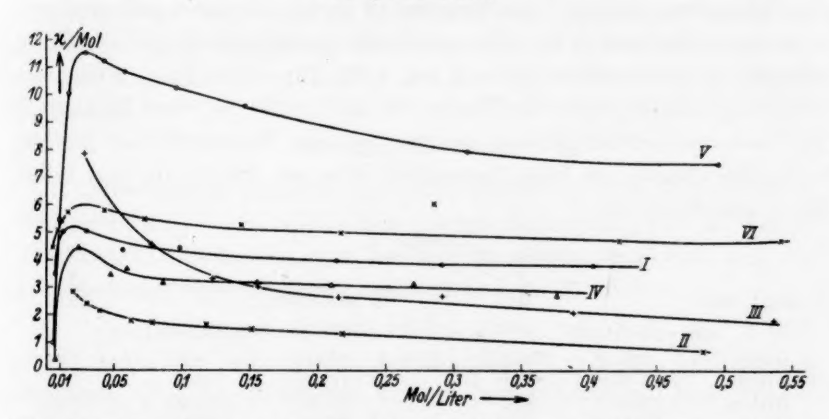


Fig. 2b. *I* Nitrobenzol. *II* *o*-Nitrotoluol. *III* *m*-Nitrotoluol. *IV* *p*-Nitrotoluol. *V* Benzonitril. *VI* Acetonitril, zehnfach verkleinert.

Konzentrationsbereich beständig und zerfallen mit der Verdünnung[1]). G. Perrier[2]) beschreibt verschiedene Doppelverbindungen von Acetonitril mit $AlCl_3$, und zwar: $AlCl_3 \cdot CH_3CN$; $2\,AlCl_3 \cdot CH_3CN$ und $AlCl_3 \cdot 2\,CH_3CN$.

[1]) In konzentrierteren $AlBr_3$-Lösungen bilden sich dann anders gebaute Additionsprodukte, die nicht so gut dissoziiert sind und ϰ/Mol-Werte fallen zurück. Diese Überlegungen stimmen mit Versuchen Perriers, der verschiedene Verbindungen von $AlCl_3$ mit Acetonitril nachgewiesen hat, die beim $AlBr_3$ wahrscheinlich analog zusammengesetzt sind. [2]) G. Perrier, Bl. Soc. chim. France (3) **13**, 1031. 1895.

Chlorderivate des Acetonitrils.

Die Eigenleitfähigkeit des Trichloracetonitrils ist kleiner als 10^{-9}. Die Leitfähigkeit steigt allmählich mit der $AlBr_3$-Menge. Es bildet sich nach Zusatz von Aluminiumbromid ein geringer Niederschlag, der sich nicht mehr löst, so dass die Untersuchung nur bis zur Konzentration 0·15 Mol $AlBr_3$ pro Liter durchgeführt werden konnte. Die molare Leitfähigkeit besitzt ein Maximum, welches wie bei Nitroverbindungen sich erklären lässt. An der Luft werden Dämpfe von HBr entwickelt; die Temperatur des Versuches betrug 17° C.

Dichlor-monoäthoxy- und Monochlor-diäthoxy-acetonitril leiten nicht und lösen $AlBr_3$ nicht auf.

Benzonitril besitzt keine Eigenleitfähigkeit, aber nach Zusatz von $AlBr_3$ beginnt es zu leiten. Anfangs entsteht eine leichte Trübung, die sich später auflöst. Das Benzonitril färbt sich dabei gelb und entwickelt an der Luft HBr. Die spezifische Leitfähigkeit (18° C) nimmt mit der Konzentration schnell zu, z. B. für 0·12- bzw. 1·54- und 13·25 %ige Lösung hat $\varkappa$ die Werte $6·0 \cdot 10^{-6}$, $6·27 \cdot 10^{-4}$ und $3·72 \cdot 10^{-3}$. Die molaren Leitfähigkeiten werden mit der Konzentration grösser, verlaufen ebenso wie beim Acetonitril über ein Maximum und fallen dann wiederum ab.

Tabelle 4.

C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$	C in Mol/Liter	$\varkappa \cdot 10^7$	$\frac{\varkappa}{\text{Mol}}$
Acetonitril.			Benzonitril.		
0·005	2200	44·3	0·005	42	0·91
0·009	4700	51·0	0·010	530	5·48
0·016	9200	57·1	0·017	1660	10·02
0·044	25200	58·0	0·028	3500	11·50
0·073	39800	54·8	0·043	4850	11·20
0·144	76000	52·8	0·058	6270	10·85
0·217	108000	49·8	0·096	9850	10·25
0·286	174000	60·8	0·147	14120	9·59
0·423	199000	47·0	0·311	24700	7·95
0·543	252000	46·4	0·496	37200	7·51
Trichloracetonitril.					
0·016	101	0·625			
0·031	99·1	0·323			
0·059	212	0·358			
0·089	411	0·461			
0·148	657	0·335			

Leitfähigkeit von $ZnCl_2$ in Acetonitril und Trichloracetonitril.

Das Acetonitril besitzt eine geringe Eigenleitfähigkeit $\varkappa = 8·23 \cdot 10^{-6}$. 10 cm³ CH_3CN wurde mit 1·1067 g $ZnCl_2$ versetzt, wobei dieses sich nicht auflöste. Es entsteht eine leichte Trübung der Flüssigkeit, wobei die Leitfähigkeit sinkt. Durch

Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff bei 0° C löst sich das $ZnCl_2$ zum Teil auf. Die spezifische Leitfähigkeit steigt an, indem salzartige Verbindungen entstehen, z. B. $CH_3C \begin{matrix} \nearrow NH \cdot HCl \\ \searrow Cl \end{matrix}$, die gut dissoziiert sind. Bei Gegenwart von $ZnCl_2$ kann Benzol angelagert werden und durch nachfolgende Hydrolyse entsteht Keton. $HCl = 0{\cdot}6$ g, $\varkappa = 1{\cdot}425 \cdot 10^{-2}$.

Bei weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff löst sich $ZnCl_2$ immer mehr auf und gleichzeitig steigt die spezifische Leitfähigkeit rapid an.

$$HCl = 3{\cdot}0 \text{ g}, \ \varkappa = 2{\cdot}91 \cdot 10^{-2}.$$

Bei weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff bis zur Sättigung wurde das $ZnCl_2$ vollständig gelöst. 5·7 g HCl, $\varkappa = 4{\cdot}81 \cdot 10^{-2}$. Es geht daraus hervor, dass das Zinkchlorid erst bei Gegenwart von Salzsäure zu leiten beginnt. Es entsteht wahrscheinlich eine komplexe Säure von der Zusammensetzung $HZnCl_3$ bzw. H_2ZnCl_4, welche die salzartigen Verbindungen von Acetonitril mit HCl einlagert.

Beim Trichloracetonitril, welches keine Eigenleitfähigkeit besitzt, wurde eine Steigerung der Leitfähigkeit durch Einleiten von HCl bei Gegenwart von $ZnCl_2$, welches sich nicht auflöste, nicht beobachtet.

Zusammenfassung.

1. Aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylole) lösen $AlBr_3$ leicht auf, leiten aber nicht. Durch Einwirkung von HCl bzw. HBr-Gas fallen dicke Öle, aus drei Komponenten bestehend, aus, die ein sehr starkes Leitvermögen besitzen ($\varkappa \approx 10^{-3}$).

2. Von den vier Halogenbenzolen leiten nur Jod- und Fluorbenzol, wobei die molekularen Leitfähigkeiten mit der Verdünnung abnehmen, weil die gebildeten und in konzentrierten Lösungen beständigen Solvate durch das Lösungsmittel gespalten werden.

3. Bei Dichlorbenzolen leitet die ortho-Verbindung gut und verhält sich wie Jod bzw. Fluorbenzol. Benzolzusatz wirkt wie ein indifferentes Verdünnungsmittel, wobei $\varkappa$ stark vermindert wird. Dagegen steigert die Zugabe von Äthylbromid die spezifische Leitfähigkeit auf etwa das 100fache. Ähnliche Wirkung übt C_2H_5Br auf Chlor- und Brombenzollösung von $AlBr_3$ aus.

4. In Halogenbenzollösungen wird das H-Atom durch $AlBr_3$ sehr wenig gelockert, so dass keine Äthylierung (Reaktion von Friedel-Crafts) eintreten kann; mit einem stark additionsfähigen Stoff, wie z. B. Phthalsäureanhydrid, tritt jedoch Reaktion unter Anlagerung von Halogenbenzol und Bildung von Halogen-o-benzoylbenzoesäure ein.

5. Die drei Chlortoluole leiten, am besten die meta-Verbindung, was mit allgemeinen Regeln über Lockerung des Kernwasserstoffes im Benzol durch Substituente (CH_3, Cl) im Einklang steht. Ähnlich verhalten sich Bromtoluole.

6. Nitroverbindungen wie Nitrobenzol und Nitrotoluole bilden mit $AlBr_3$ beständige, abgesättigte Additionsverbindungen, in welchen $AlBr_3$ keine Katalysatorwirkung mehr hat. Diese Stoffe lassen sich nach FRIEDEL-CRAFTS weder alkylieren noch acylieren. Bei kleinen Konzentrationen bilden molare Leitfähigkeiten Maxima und fallen dann langsam ab.

7. Acetonitril und Benzonitril bilden mit $AlBr_3$ Verbindungen und ihre Lösungen verhalten sich ähnlich wie die von Nitroverbindungen. Das Trichlorderivat des Acetonitrils leitet sehr schwach, dagegen leiten seine Äthoxy-chlorprodukte gar nicht.

8. Acetonitril löst $ZnCl_2$ nach Zuleiten von HCl-Gas auf und bildet sehr stark leitende Lösungen ($\varkappa \approx 3 \cdot 10^{-2}$), indem Säuren wie $HZnCl_3$ bzw. H_2ZnCl_4 entstehen. Benzol wird eingelagert und es entsteht Keton.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu grossem Dank verbunden.

Eine optische Methode zur Untersuchung der Konzentrationspolarisation während der Elektrolyse[1]).

Von

A. G. Samarcev.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 10. 33.)

Es wird eine Methode, welche mit Hilfe des Polarisationsinterferometers nach Lebedev die Konzentrationspolarisation untersucht, beschrieben. Es werden Resultate von Messungen an Kupfersulfatlösungen, welche zwischen *Cu*-Elektroden elektrolysiert werden, angeführt und die nach dieser Methode bestimmten Diffusionskoeffizienten für die untersuchten Lösungen angegeben.

Bis jetzt gab es keine Methode zur direkten Untersuchung der Konzentrationspolarisation während der Elektrolyse. Einige quantitative Beziehungen, welche sich auf diese Frage beziehen, wurden vor allem beim Studium der Erscheinungen des Reststromes gewonnen[2]).

Eine Reihe von Fragen wird mit Hilfe der Reststrommethode nur in erster Annäherung gelöst. Wenn man z. B. gewisse Annahmen über die Struktur der unmittelbar an den Elektroden liegenden Schicht der Elektrolytlösung macht, so kann man aus der Grösse des Reststromes und des Elektrodenpotentials die Dicke der Diffusionsschicht (die Schicht der Elektrolytlösung mit veränderter Konzentration) berechnen. Da die Erscheinungen des Reststromes ausser der Konzentrationspolarisation noch mit anderen Arten von Elektrodenpolarisation verknüpft sind, sind die so erhaltenen Resultate bei weitem nicht unanfechtbar.

Auf Vorschlag von I. W. Grebenschtschikov wurde diese Arbeit unternommen, welche die Konzentrationspolarisation auf optischem Wege mit Hilfe des Polarisationsinterferometers von Lebedev[3]) zu untersuchen sich zum Ziel gesetzt hat.

---

[1]) Vorliegende Arbeit ist in den Verhandlungen des Staatlichen Optischen Instituts in Leningrad 1933 in russischer Sprache erschienen. [2]) Über diese Frage siehe Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 3. Aufl., 1922, Artikel über Konzentrationspolarisation. Baars, In Handb. d. Physik. H. Geiger und K. Scheel, XIII, 1928. Kremann und Müller, Handb. d. allg. Chem. VIII, 2, 1931. [3]) A. A. Lebedev, Verh. d. Opt. Inst. Heft 53, 1931 (russ.). Rev. d'Optique 9, 385. 1930.

Die Konzentrationsänderungen an den Elektroden wurden aus der Änderung des Brechungsindex der Lösung in der Diffusionsschicht berechnet. Die Dicke und die Struktur der Diffusionsschicht wurden mit Hilfe von Photographien des Interferenzbildes bei verschiedenen Bedingungen der Elektrolyse bestimmt.

Wenn man zwei gleiche reversible Metallelektroden in eine Lösung, welche ein Salz desselben Metalles enthält, eintaucht, so sind die Potentialsprünge an den Grenzflächen Metall—Lösung gleich und entgegengesetzt gerichtet. Die EMK einer solchen Zelle ist gleich Null. Wenn man aber einen Strom durch diese Zelle leitet, so beobachtet man gewisse Konzentrationsänderungen an den Elektroden. An der Kathode verringert sich die Konzentration, an der Anode nimmt sie zu, aber die Gesamtmenge des in der Lösung befindlichen Elektrolyten bleibt unverändert. Wenn man umrührt, so zeigt sich, dass die Konzentration der Lösung sich nur in den Schichten, die unmittelbar an den Elektroden liegen, verändert hat[1]). Nun sind aber die Elektroden von Lösungen verschiedener Konzentration umgeben. Das Potential der Kathode ist unedler, das Potential der Anode edler geworden als vor der Elektrolyse, und die Zelle wird eine EMK geben. Wenn wir die ursprüngliche Konzentration der Lösung mit C_0 bezeichnen und die Konzentration, welche sich während der Elektrolyse eingestellt hat, mit C, so beträgt die Konzentrationspolarisation der Metallelektrode:

$$E_p = \frac{2V}{U+V} \cdot \frac{RT}{\nu F} \cdot ln \frac{C}{C_0} \text{ Volt},$$

wo U und V die Beweglichkeiten des Kations und Anions, ν ihre Valenz bedeuten. In der vorliegenden Arbeit wurde die Konzentrationspolarisation an der Kathode der Zellen $Ag \mid AgNO_3$, aq $\mid Ag$ und $Cu \mid CuSO_4$, aq $\mid Cu$ untersucht, wobei die Dicke der Diffusionsschicht und die Konzentrationsverteilung in dieser Schicht gemessen wurden. Insbesondere wurde die Konzentration des Elektrolyten unmittelbar an der Oberfläche der Elektrode bestimmt.

Die Küvetten für die Elektrolyse wurden auf folgende Weise hergestellt (Fig. 1). Flache Metallelektroden (auf der Figur schraffiert) wurden zwischen zwei guten Objektgläsern gekittet. Zwischen den flachen, gut polierten Elektrodenflächen blieb ein Kanal frei, der hier als elektrolytische Zelle diente. Ein Umrühren wurde dadurch

---

[1]) Bei unseren Versuchen betrug die Dicke der Diffusionsschicht je nach den Bedingungen der Elektrolyse 0·05 bis 0·20 mm.

erzielt, dass man die Elektrolytlösung durch den Kanal in der Küvette durchfliessen liess. Die Umrührungsgeschwindigkeit wurde durch die Zahl der Kubikzentimeter der Lösung gemessen, welche durch die Küvette in 1 Minute durchflossen. Da die Bewegungsgeschwindigkeit

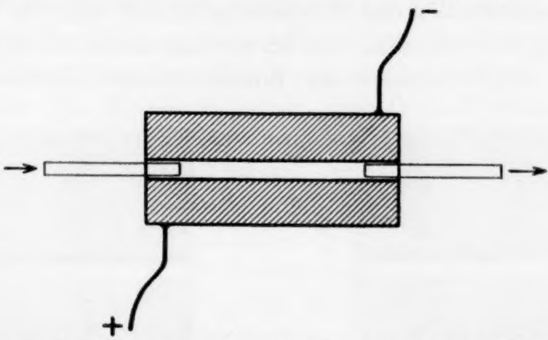


Fig. 1. Schematisches Bild der elektrolytischen Zelle, $^3/_4$ natürliche Grösse. Die Elektroden sind schraffiert. Die an den beiden Seiten angebrachten Röhrchen ermöglichen das Durchfliessen der Lösung durch die Küvette.

der Lösung im Querschnitt des Küvettenkanales nicht überall gleich ist (an den Kanalwänden gleich Null und maximal in der Achsenlinie), so wurden die Elektroden, um in der ganzen Breite der Elektroden gleiche Umrührungsbedingungen zu erhalten, wie dies aus Fig. 2 ersichtlich ist, in einem gewissen Abstand von den Küvettenwänden befestigt.

Um die infolge von Dichteunterschieden entstehenden Strömungen auszuschalten, befand sich die Kathode immer oben und die Anode unten. Der Strom wurde durch an die Elektroden angelötete Leitungsdrähte zugeführt.

Das Interferometer mit Quarzplatten, welches wir verwendet haben, ist auf dem Polarisationsmikroskop der Firma Leiss montiert. Die Quarzplatten waren etwa 10 mm dick und gaben eine Ablenkung der interferierenden Strahlen von 0·063 mm[1]).

Die Küvette befand sich auf dem Mikroskoptisch bei einer horizontalen Lage der optischen

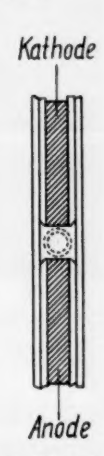


Fig. 2. Küvette im Querschnitt. Zwischen die Elektroden und die Wände der Küvette sind Glasplatten gekittet.

[1]) Eine eingehende Beschreibung des Apparates siehe in den oben angeführten Arbeiten von A. A. Lebedev.

Achse des Mikroskopes. Die Beobachtungen wurden bei einer 20 fachen Vergrösserung ausgeführt, und zwar nur im mittleren Teil der Küvette, wo die Wirbelbewegungen von dem Umrühren am schwächsten hervortreten.

Die Konzentration des Elektrolyten ändert sich, wie der Versuch zeigt, nur in einer dünnen, den Elektroden anhaftenden Schicht, wo auch der Gangunterschied der interferierenden Strahlen zustande

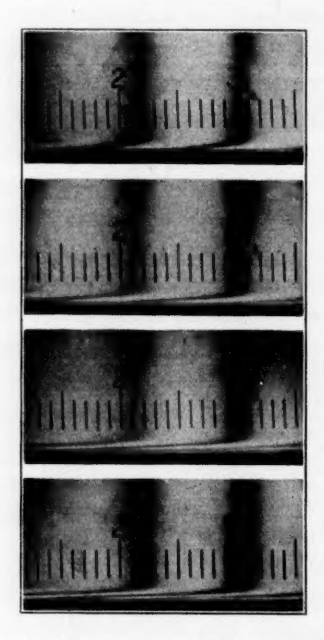


Fig. 3. Interferenzbild bei verschiedenen Stromdichten.

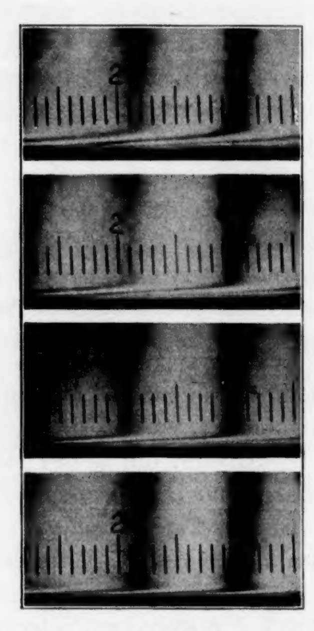


Fig. 4. Interferenzbild bei verschiedenen Durchströmungsgeschwindigkeiten.

kommt. Der Gangunterschied wurde mit Hilfe eines Quarzkeilkompensators folgendermassen gemessen. Der Keil wurde so aufgestellt, dass bei geöffnetem Strom in der Küvette die Interferenzstreifen der Elektrodenoberfläche rechtwinklig treffen. In diesem Falle krümmten sich die Interferenzstreifen während der Elektrolyse im an die Elektroden angrenzenden Raum. Das Interferenzbild wurde photographiert und die Messungen wurden an den Photographien vorgenommen. Auf Fig. 3 und 4 werden Photographien des Interferenzbildes bei verschiedenen Bedingungen der Elektrolyse gezeigt. Die Photographien in Fig. 3 zeigen, wie das Interferenzbild

sich bei Zunahme der Stromdichte ändert. Die Stromdichten für die angeführten Photographien verhalten sich, wie 1:2:3:4. Die Verschiebungen der Interferenzstreifen in der eng an der Elektrode liegenden Schicht der Lösung vergrössern sich, wenn die Stromdichte zunimmt; hierbei ändert sich die Dicke der Diffusionsschicht nicht merklich. Auf der Photographie befindet sich die Elektrode unten; die zweifache Abbildung ihres Randes ist deutlich sichtbar — zweifach dadurch, dass die Elektrode durch eine doppelbrechende Quarzplatte visiert wird. Die Breite dieses auf diese Weise entstandenen „Saumes" entspricht dem Abstand zwischen den interferierenden Strahlen, im vorliegenden Falle 0·063 mm.

Die Photographien in Fig. 4 stellen die Veränderung des Interferenzbildes in Abhängigkeit von der Änderung der Umrührungsgeschwindigkeit dar. In dem Masse, wie die Durchflussgeschwindigkeit der Lösung wächst, wird die Diffusionsschicht dünner, schmiegt sich gleichsam an die Elektrode immer mehr an. Die Verschiebung der Streifen verringert sich im Verhältnis zur ursprünglichen Lage. Unsere Photographien entsprechen einem Verhältnis der Geschwindigkeiten wie 1:2:3:6.

Es muss bemerkt werden, dass das Interferenzbild nicht unmittelbar das Gesetz liefert, nach welchem sich die Konzentration in der Elektrodenschicht der Lösung ändert.

Das Bild wurde folgendermassen interpretiert: Die Photographie wurde auf dem Komparator geprüft, dann wurde die Kurve, die die Änderung des „Zentrums" des achromatischen Streifens darstellt, auf ein Millimeterpapier aufgetragen (photographiert wurde mit weissem Licht).

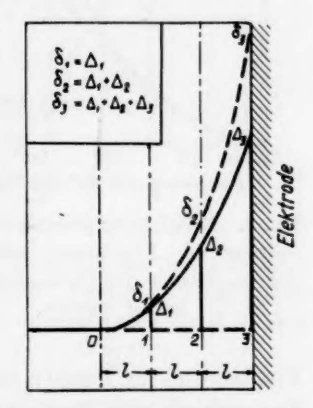


Fig. 5. Graphische Auswertung der Photographie des Interferenzbildes. Die Kurve $0-\Delta_1-\Delta_2-\Delta_3$ zeigt den Verlauf des „Zentrums" des achromatischen Streifens, die Kurve $0-\delta_1-\delta_2-\delta_3$ die Änderung des Gangunterschiedes in der Diffusionsschicht im Verhältnis zu den Schichten mit unveränderter Konzentration.

Auf Fig. 5 wird gezeigt, wie man mit Hilfe der so erhaltenen Kurve (ausgezogen) die Kurve der Änderung des Brechungsindex in der Diffusionsschicht graphisch konstruieren kann. Der Teil der Lösung, welcher zwischen der Elektrodenoberfläche und der Schicht mit unveränderter Konzentration liegt, wird in Zonen von der Breite l geteilt; l ent-

spricht dem Abstand zwischen den interferierenden Strahlen. Der Gangunterschied der Strahlen, welche durch die Punkte 1 und 0 gehen, wird durch die Verschiebung des achromatischen Streifens Δ_1, durch die Punkte 2 und 1 durch Δ_2, durch die Punkte 3 und 2 durch Δ_3 gemessen, während der Gangunterschied der Strahlen, welche durch 1 und 0 gehen $\delta_1 = \Delta_1$, durch 2 und 0 gehen $\delta_2 = \Delta_1 + \Delta_2$, durch 3 und 0 gehen $\delta_3 = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3$ entspricht.

Fig. 6. Beispiel der graphischen Auswertung der Ergebnisse, welche bei der Ausmessung der Photographien erhalten wurden.

Die punktierte Linie $0-\delta_1-\delta_2-\delta_3$ zeigt die Verteilung des Gangunterschiedes innerhalb der Diffusionsschicht. Der Brechungsindex der Lösung ändert sich in ziemlich weiten Grenzen den Lösungskonzentrationen proportional, so dass die punktierte Linie in irgendeinem konventionellen Massstabe das Gesetz der Konzentrationsänderung in der Diffusionsschicht unter den gegebenen Bedingungen der Elektrolyse darstellt. In Fig. 6 ist ein Beispiel für die Konstruierung der Kurve der Konzentrationsänderungen in der Diffusionsschicht bei einer Elektrolyse angeführt. Auf der Abszissenachse sind hier die Abstände von der Elektrodenoberfläche aufgetragen und auf der Ordinatenachse der Gangunterschied der Strahlen in diesem Punkte und im Punkte mit unveränderter Konzentration. Der Gangunterschied wird hier durch die Streifenzahl gegeben. Den kleinen Kreisen auf der ausgezogenen Linie entsprechen Punkte, welche auf der Photographie ausgemessen wurden.

Um eine Vorstellung von der Reproduzierbarkeit des Bildes, welche die Konzentrationsverteilung in der Diffusionsschicht des Elektrolyten darstellt, zu geben, sind in Fig. 7 die Ergebnisse von drei voneinander unabhängigen, sorgfältig durchgeführten Messungen unter gleichbleibenden Bedingungen der Elektrolyse angeführt. Einige Punkte, die einander entsprechen, stimmen vollkommen

überein, koinzidieren, die grösste Abweichung zwischen den einzelnen Messungen tritt in der Elektrodenzone der Diffusionsschicht auf und beträgt etwa 3% der gemessenen Grösse; dies entspricht einem Bestimmungsfehler des Gangunterschiedes von ungefähr 0·05 Streifen.

Von den Gangunterschieden ging man zur Konzentrationsverteilung in der Diffusionsschicht über, und zwar auf Grund von folgenden Überlegungen. Der Gangunterschied der Strahlen wird durch folgenden Zusammenhang bestimmt:

$$m\lambda = \Delta n \cdot d,$$

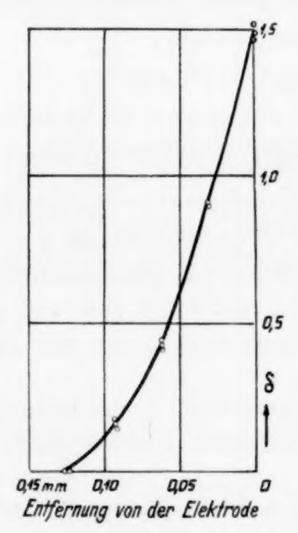


Fig. 7. Reproduzierbarkeit der Konzentrationsverteilung in der Diffusionsschicht. Resultate dreier unabhängiger Messungen.

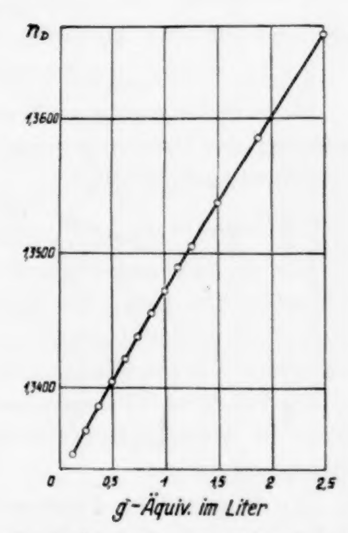


Fig. 8. Änderung des Brechungsindex einer $CuSO_4$-Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration bei 17·5° nach WAGNER.

wo d die Höhe der Elektrolytschicht bedeutet (nach unserer Annahme stimmt sie mit der Dicke der Elektroden überein), Δn bezeichnet den Unterschied der Brechungsindices dieses Punktes und des Punktes mit unveränderter Konzentration, m die Zahl der Streifen, welche, wie auf Fig. 5 und 6 gezeigt wird, ermittelt werden kann.

In Fig. 8 wird die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Konzentration im Falle einer $CuSO_4$-Lösung bei 17·5° C nach WAGNERS[1]) Angaben dargestellt. Hier sind auf der Abszissenachse die

[1]) Siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen.

Äquivalentenkonzentrationen von $CuSO_4$, auf der Ordinatenachse die entsprechenden Brechungsindices aufgetragen. Die Konzentrationsänderungen in der Diffusionsschicht gingen in unseren Versuchen nicht über $0{\cdot}05 \frac{\text{Grammäquivalent}}{\text{Liter}}$ hinaus. In diesen Grenzen kann man, wie aus der Figur ersichtlich, die Kurvenabschnitte als geradlinig und die Änderung des Brechungsindex als proportional der Konzentrationsänderung der Lösung ansehen. Weiter unten werden Zahlen für 2 norm. und 0·2 norm. $CuSO_4$-Lösungen angeführt; einer Konzentrationsänderung von $1 \frac{\text{Grammäquivalent}}{\text{Liter}}$ entspricht in diesen Konzentrationsbereichen eine Änderung des Brechungsindex

$$\Delta n_{2\,\text{norm.}} = 0{\cdot}01262, \quad \Delta n_{0{\cdot}2\,\text{norm.}} = 0{\cdot}01429.$$

Wenn in der gegebenen Zone der Diffusionsschicht die beobachtete Änderung des Brechungsindex Δn beträgt, so entspricht dies einer Konzentrationsänderung

$$\Delta C_{2\,\text{norm.}} = \frac{\Delta n}{0{\cdot}01262} = \frac{m\lambda}{0{\cdot}01262 \cdot d} \quad \text{und} \quad \Delta C_{0{\cdot}2\,\text{norm.}} = \frac{m\lambda}{0{\cdot}01429 \cdot d}.$$

Für die Messungen wurde eine Küvette, wie oben beschrieben, verwendet. Die Dicke der Elektroden betrug 1·9 mm, ihre wirksame Länge 38 mm, der Abstand zwischen ihnen etwa 3 mm, der Querschnitt des Küvettenkanales 12 mm².

Die Fig. 9 bis 11 zeigen, wie die Konzentration in der Diffusionsschicht in Abhängigkeit von den verschiedenen Elektrolysenbedingungen sich ändert.

Den Kurven 1 bis 4 entspricht in Fig. 9 das Verhältnis der Stromdichten 1:2:3:4, alle anderen Bedingungen der Elektrolyse blieben unverändert. Am Beispiel der Diagramme in Fig. 10 ist zu sehen, wie sich die Konzentrationsverteilung in der Diffusionsschicht in Abhängigkeit nur von der Umrührungsgeschwindigkeit der Lösung ändert. Den Kurven 1 bis 4 entspricht ein Geschwindigkeitsverhältnis 1:2:3:6. In Fig. 11 werden die Messungsergebnisse für 2 norm. (ausgezogene Linie) und 0·2 norm. (punktierte Linie) $CuSO_4$-Lösungen miteinander verglichen. Jedem Kurvenpaar entsprechen gleiche Stromdichten und gleiche Strömungsgeschwindigkeiten. Bei der verdünnten Lösung sind die Konzentrationsänderungen in den entsprechenden Zonen immer geringer als bei der höher konzentrierten, alle punktierten Kurven liegen innerhalb der ausgezogenen. Dies bedeutet aber keineswegs, dass die Konzentrationspolarisation für die verdünnten Lösungen geringer wäre. In diesem Falle werden die relativen Konzentrationsänderungen

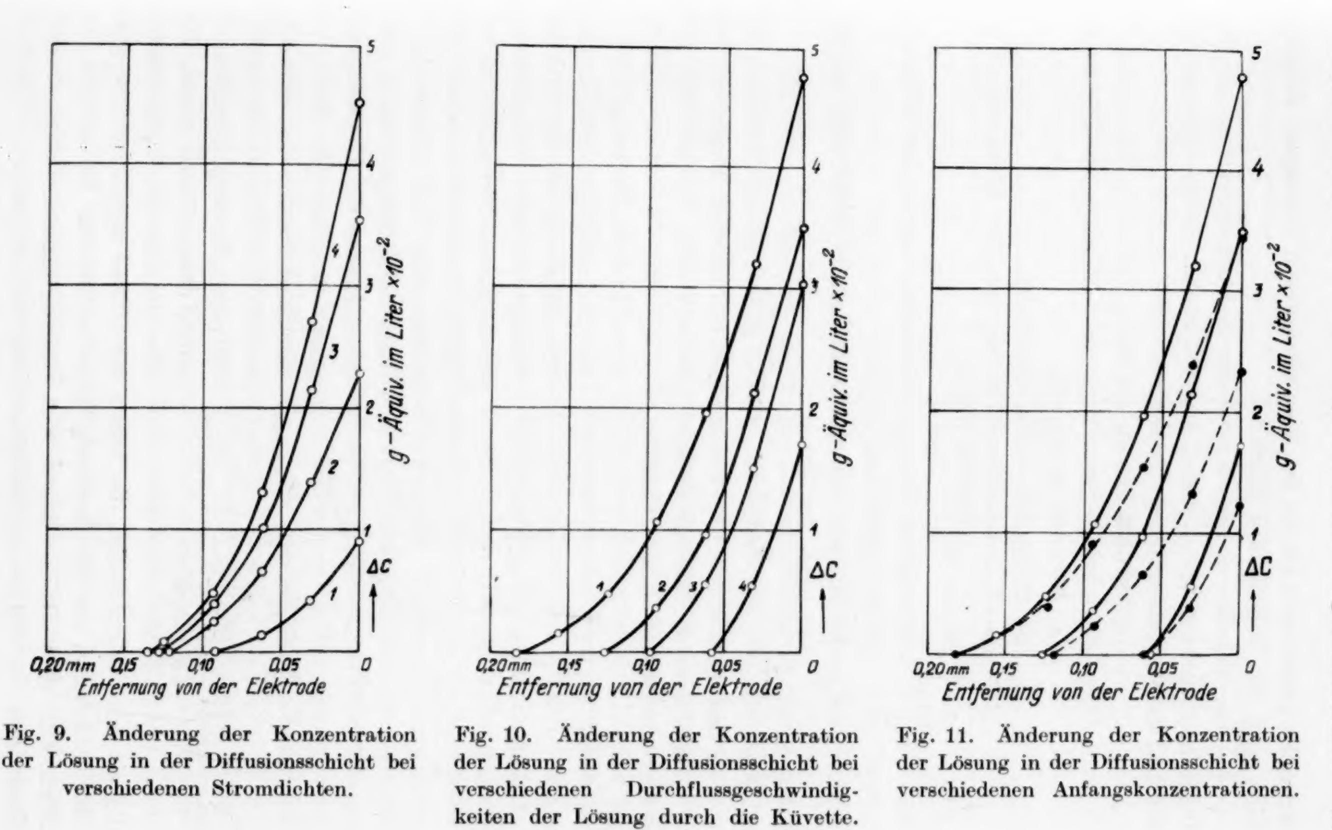


Fig. 9. Änderung der Konzentration der Lösung in der Diffusionsschicht bei verschiedenen Stromdichten.

Fig. 10. Änderung der Konzentration der Lösung in der Diffusionsschicht bei verschiedenen Durchflussgeschwindigkeiten der Lösung durch die Küvette.

Fig. 11. Änderung der Konzentration der Lösung in der Diffusionsschicht bei verschiedenen Anfangskonzentrationen.

um vieles grösser sein als bei den konzentrierteren Lösungen. Folglich wird auch die Polarisation grösser.

In den Tabellen 1 und 2 sind die Messungsergebnisse für die Diffusionsschichten von 2 norm. und 0·2 norm. $CuSO_4$-Lösungen an der Kathode angeführt; hier bezeichnet:

i = die Stromdichte in mA/cm^2,

w = die mittlere Strömungsgeschwindigkeit der Lösung in der Küvette in cm/min,

h = die Dicke der Diffusionsschicht,

ΔC = die Konzentrationsänderung an der Elektrodenoberfläche in $\frac{\text{Grammäquivalent}}{\text{Liter}}$,

$\frac{\Delta C \cdot 100}{C_0}$ = die relative Konzentrationsänderung an der Elektrode in Prozenten und

E_p = die Konzentrationspolarisation der Elektrode, berechnet nach der Formel:

$$E_p = 2 n_a \cdot \frac{RT}{\nu F} \cdot ln \frac{C_0 - \Delta C}{C_0}.$$

In den Tabellen ist die Polarisation in Millivolts angegeben.

Die Dicke der Diffusionsschicht änderte sich, wie aus den Tabellen ersichtlich, in den Grenzen von 0·06 bis 0·18 mm, wobei in erster Linie in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Die Änderung der Stromdichte beeinflusst sehr unbedeutend die Dicke der Diffusionsschicht. In Fig. 12 sind auf der Abszissenachse die Diffusionsschichtdicken aufgetragen, auf der Ordinatenachse die Umrührungsgeschwindigkeit (die Zahl der Kubikzentimeter in Lösung, welche in 1 Minute durch die Küvetten fliessen). Diese Kurve zeigt, dass in dem Masse, wie die Durchströmungsgeschwindigkeit der Lösung steigt, die Dicke der Diffusionsschicht abnimmt, aber langsamer, als die Geschwindigkeit zunimmt. Es entsteht der Eindruck, dass bei Zunahme der Durchflussgeschwindigkeit eine Grenzdicke der Diffusionsschicht erreicht werden kann.

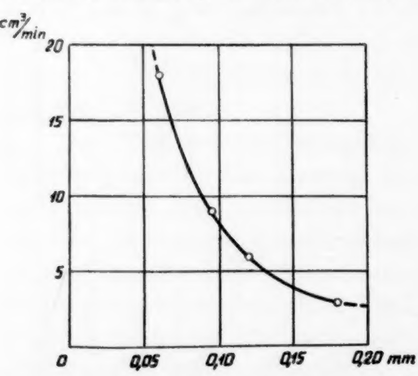


Fig. 12. Abhängigkeit der Dicke der Diffusionsschicht von der Umrührungsgeschwindigkeit.

Tabelle 1.

2 norm. $CuSO_4$, $w = 50$ cm/min					0·2 norm. $CuSO_4$, $w = 50$ cm/min				
i	0·7	1·4	2·1	2·8	i	0·7	1·4	2·1	2·8
h	0·09	0·12	0·13	0·14	h	0·10	0·11	0·12	0·13
ΔC	0·0091	0·0230	0·0358	0·0458	ΔC	0·0072	0·0158	0·0236	0·0327
$\frac{\Delta C}{C_0} \cdot 100$	0·45%	1·15%	1·79%	2·29%	$\frac{\Delta C}{C_0} \cdot 100$	3·6%	7·9%	11·8%	16·3%
$E_p \cdot 10^3$	0·08	0·20	0·33	0·42	$E_p \cdot 10^3$	0·59	1·38	2·03	2·81

Tabelle 2.

2 norm. $CuSO_4$, $i = 2·1$ mA/cm²					0·2 norm. $CuSO_4$, $i = 2·1$ mA/cm²				
w	25	50	75	150	w	25	50	75	150
h	0·18	0·13	0·10	0·06	h	0·18	0·12	0·09	0·06
ΔC	0·0486	0·0353	0·0308	0·0172	ΔC	0·0349	0·0237	0·0198	0·0125
$\frac{\Delta C}{C_0} \cdot 100$	2·42%	1·76%	1·54%	0·86%	$\frac{\Delta C}{C_0} \cdot 100$	17·4%	11·8%	9·9%	6·2%
$E_p \cdot 10^3$	0·44	0·32	0·28	0·15	$E_p \cdot 10^3$	3·09	2·03	1·68	1·35

Die Form der Kurven, welche die Konzentrationsverteilung in der Diffusionsschicht darstellen, erklärt sich sehr leicht. Bei der Elektrolyse verringert sich infolge des Ionentransportes die Konzentration des Elektrolyten, und zwar von der Kathodenoberfläche angefangen. Infolge der so entstandenen Konzentrationsdifferenz entsteht ein Diffusionsprozess, welcher auch entferntere Schichten der Lösung ins Spiel zieht. Im Falle, dass die Lösung umgerührt wird, so bleibt die Konzentration, von einem gewissen Abstand von den Elektroden angefangen, unverändert und die Diffusionsschicht hat eine endliche Dicke. Für diesen, solcherart in dynamischem Gleichgewicht stehenden Prozess, wird das Abdiffundieren des Elektrolyten zur Elektrode durch ein Zudiffundieren aus weiter entfernten Schichten kompensiert und ausserdem durch das mechanische Umrühren. An der äusseren Seite der Schicht dominiert der Einfluss des mechanischen Umrührens; in den der Elektrode nahegelegenen Zonen — der Diffusionsprozess, und ganz in der Nähe der Elektrode, wo der Einfluss des mechanischen Umrührens Null wird (Strömungsgeschwindigkeit gleich Null), ist nur der Diffusionsprozess von Bedeutung. In Übereinstimmung damit zeigen die Kurven der Konzentrationsverteilung in der Diffusionsschicht (Fig. 9 bis 11), dass der Konzentrationsgradient in der Richtung zur Elektrode zunimmt.

Da in der unmittelbaren Nähe der Elektrode der Elektrolytverlust, welcher durch den Ionentransport verursacht wird, ausschliesslich durch die Diffusion kompensiert wird, so kann auf Grund

der durchgeführten Messungen der Diffusionskoeffizient der untersuchten Lösungen errechnet werden. Nach dem Gesetz von FICK ist die Zahl der Grammäquivalente des Elektrolyten, welche durch den senkrecht zur Richtung des Konzentrationsgradienten gelegten Querschnitt 1 cm² diffundieren:

$$q = -D \cdot \frac{dC}{dx} \cdot t,$$

wo $\frac{dC}{dx}$ den Konzentrationsgradienten (C in Grammäquivalenten in 1 cm³), t die Zeit in Tagen berechnet. In 1 Sekunde diffundiert:

$$q = -\frac{D}{86400} \cdot C', \qquad (1)$$

hier entspricht $C' = \frac{dC}{dx}$. Andererseits kann q aus der Stromstärke berechnet werden.

Wir wollen durch die elektrolytische Zelle 96500 Coulombs durchschicken. Wenn die Überführungszahlen des Kations und des Anions n_k und n_a sind, so werden zur Kathode n_k Grammäquivalentkationen wandern und n_a-Grammäquivalentanionen werden von ihr abwandern. Es scheidet sich $n_k + n_a = 1$ Grammäquivalent Kationen an der Elektrode ab und der Elektrolytverlust beträgt n_a Grammäquivalent.

Wenn die Stromdichte i beträgt, so ist der Verlust am Elektrolyten während 1 Sekunde, bezogen auf 1 cm² Elektrodenoberfläche,

$$q = \frac{i}{96500} \cdot n_a \cdot \text{Grammäquivalent.} \qquad (2)$$

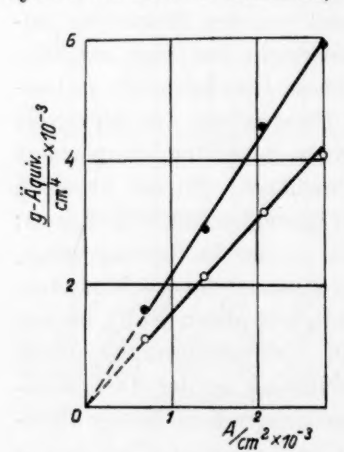


Fig. 13. Abhängigkeit des Konzentrationsgradienten in unmittelbarer Nähe der Kathode von der Stromdichte.

Wenn sich das Gleichgewicht eingestellt hat, so wird diese Elektrolytmenge durch die Diffusion geliefert. Durch Vergleich von (1) und (2) erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} \frac{i}{96500} \cdot n_a &= -\frac{D}{86400} \cdot C' \\ \text{und} \quad D &= -0{\cdot}895 \cdot n_a \cdot \frac{i}{C'} \cdot \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass der Konzentrationsgradient in der unmittelbar an der Elektrode gelegenen Zone der Stromdichte proportional zunimmt. In Fig. 13 sind auf der Abszissenachse die Stromdichten aufgetragen, auf der Ordinaten-

achse die ihnen entsprechenden Konzentrationsgradienten an der Elektrodenoberfläche in Grammäquivalent/cm⁴. Die vollen Kreise beziehen sich auf die 2 norm., die leeren auf die 0·2 norm. $CuSO_4$-Lösung. In den Grenzen der Messungsfehler liegen die Punkte auf einer Geraden.

Wenn die Umrührungsgeschwindigkeit vergrössert wird, so wird die Diffusionsschicht dünner, aber ihre Elektrodenzone wird nicht umgerührt, folglich darf sich auch der Konzentrationsgradient in der unmittelbaren Nähe der Elektrodenoberfläche nicht ändern. In Fig. 10 schneiden die Kurven, welche die Konzentrationsänderungen darstellen, die Elektrodenoberfläche unter ein und demselben Winkel.

Der Diffusionskoeffizient des Elektrolyten ändert sich sehr merklich bei einer Änderung der Konzentration der Lösung. Nach den Angaben von THOVERT[1]) ändert sich bei 17° der Diffusionskoeffizient von $CuSO_4$ folgendermassen.

C	*D*
1·95 norm.	0·23
0·5 „	0·29
0·1 „	0·39

Wie in Fig. 11 gezeigt wurde, ist der Konzentrationsgradient in der Elektrodenzone bei der verdünnten Lösung kleiner als bei der konzentrierten $CuSO_4$-Lösung; dies steht in Zusammenhang mit der Zunahme des Diffusionskoeffizienten bei der Verdünnung.

Nach Gleichung (3) wurden die Diffusionskoeffizienten für die 2 norm. und 0·2 norm. Lösung berechnet ($t = 21°$ C).

Für die 2 norm. Lösung wurden folgende Zahlen erhalten: 0·28, 0·31, 0·29, 0·30, 0·30, 0·27; Mittel $D_{2\,\text{norm.}} = 0{\cdot}29$. Für die 0·2 norm. Lösung: 0·35, 0·36, 0·36, 0·38, 0·36, 0·34; Mittel $D_{0{\cdot}2\,\text{norm.}} = 0{\cdot}36$[2]).

Bei unseren Messungen betragen die Abweichungen von dem Mittelwert bis zu 7%. Man darf nicht ausser acht lassen, dass bei der Bestimmung der Konzentration in der Nähe der Elektrodenoberfläche die Messungsgenauigkeit 2 bis 3% beträgt, doch wird der Konzentrationsgradient unmittelbar an der Elektrode mit einer bedeutend geringeren Genauigkeit bestimmt.

Zu all dem oben Erörterten muss noch hinzugefügt werden, dass die Konzentrationspolarisation der Zellen $Cu \mid CuSO_4 \cdot \text{aq} \mid Cu$ und

[1]) Siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen. [2]) Um unsere Resultate mit denen von THOVERT vergleichen zu können, muss der Temperaturunterschied berücksichtigt werden. Auf diese Weise erhalten wir für 17° C $D_{2\,\text{norm.}} = 0{\cdot}26$, $D_{0{\cdot}2\,\text{norm.}} = 0{\cdot}33$.

Ag | $AgNO_3 \cdot$ aq | *Ag* nur einen gewissen Teil der Gesamtpolarisation der Elektrode ausmacht. Wenn die Konzentrationspolarisation nicht 5 bis 6 mVolt überstieg, so betrug die Gesamtpolarisation über 10 bis 15 mVolt.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine optische Methode zur Bestimmung der Konzentrationspolarisation bei der Elektrolyse ausgearbeitet.

2. Es wurde die Konzentrationsverteilung in der Diffusionsschicht und die Dicke dieser Schicht bei verschiedenen Bedingungen der Elektrolyse gemessen.

3. Die Gleichung, welche den Konzentrationsgradienten an der Elektrodenoberfläche und die Stromdichte bei der Elektrolyse verbindet, wurde experimentell geprüft und bestätigt.

4. Es wurden die Diffusionskoeffizienten für die verwendeten Elektrolytlösungen bestimmt.

5. Es wurde beobachtet, dass in den Zellen *Cu* | $CuSO_4 \cdot$ aq | *Cu* und *Ag* | $AgNO_3 \cdot$ aq | *Ag* die Gesamtpolarisation der Zelle grösser als die Konzentrationspolarisation ist.

Ich halte es für meine Pflicht, meinen Dank dem Leiter der chemischen Abteilung des Staatlichen Optischen Institutes, I. W. Grebenschtschikov, Mitglied der Akademie der Wissenschaften, für sein stetes Interesse für meine Arbeit auszusprechen. Herzlich danke ich A. A. Lebedev, dem Konstrukteur des Interferometers, mit welchem diese Arbeit durchgeführt wurde, für seine wertvollen Ratschläge und Anweisungen in bezug auf die Optik des Polarisationsinterferometers.

Leningrad, Staatliches Optisches Institut, Chemische Abteilung.

Beitrag zur Kenntnis der Manganoxyde.

Von

M. Le Blanc und G. Wehner.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 11. 33.)

Es wurden einerseits Aufbauversuche ausgehend von reaktionsfähigem MnO durch Hinzugabe von Sauerstoff und andererseits Abbauversuche von MnO_2 durch Sauerstoffentzug gemacht. Die verschiedenen dabei entstehenden Produkte wurden analytisch und röntgenographisch untersucht.

Um die Reihe der im hiesigen Institut ausgeführten, zahlreichen Arbeiten über Oxyde weiterhin zu vervollständigen, unternahmen wir Untersuchungen an den Oxyden des Mangans. Es liegen zwar schon von anderer Seite einige Arbeiten über die thermische Dissoziation der Manganoxyde vor, jedoch sind nach unserer Meinung die feinbaulichen Verhältnisse noch wenig geklärt, so z. B. die Fähigkeit der einzelnen Oxyde, miteinander Mischkristalle zu bilden, ferner die Möglichkeit der Aufnahme aktiven Sauerstoffs, ohne dass neue feste Phasen auftreten, eine Erscheinung, die bei einigen anderen Oxyden in überraschender Weise zutage getreten ist, so dass man mit stöchiometrischer Betrachtungsweise wenig anfangen kann. Die Gesetze der einfachen und multiplen Proportionen in ihrer gewohnten Fassung versagen in diesen Fällen.

Unser Programm bestand darin, Aufbauversuche vom MnO (Vakuumoxyd) aus zu unternehmen, ferner Abbauversuche von MnO_2 ausgehend anzustellen. Sämtliche Versuche wurden stets auf röntgenographischem Wege nebenbei verfolgt, um die Strukturen der auftretenden Produkte kennen zu lernen. Diese Methode hat sich bis jetzt als durchaus brauchbar erwiesen und hat auch in vorliegender Arbeit wiederum für die Kenntnis der Oxyde interessante Resultate erbracht.

Aufbauversuche.

Ausgangsprodukt zu den Aufbauversuchen war in allen Fällen ein MnO, das sehr aktiv war, also noch beträchtliche Mengen von Sauerstoff aufzunehmen vermochte. Während das entsprechende Oxyd des Bleies, PbO (rot) und PbO (gelb), das im Vakuum aus $PbCO_3$

hergestellt wurde[1]), erst bei etwa 300° überschüssigen Sauerstoff aufnimmt, ist bei den Oxyden des Nickels[2]) und Kobalts[3]) *NiO* und *CoO* bekannt, dass sie bereits bei Zimmertemperatur begierig Sauerstoff aufzunehmen vermögen. Auch beim Mangan wurde gefunden, dass das im Vakuum durch Zersetzung des Carbonats oder des Oxalats hergestellte Oxyd *MnO* beim Zulassen von Sauerstoff sofort verglimmt unter Bildung höherer Oxyde, deren Zusammensetzung je nach den Versuchsbedingungen eine verschiedene ist. Zu einem solchen *MnO* konnte man nur mit Hilfe des Hochvakuums gelangen, ausserdem war es nötig, die Entstehungstemperatur möglichst niedrig zu halten. Wir gingen von $MnCO_3$ und MnC_2O_4 aus.

Das Carbonat wurde dargestellt durch Fällung von $Mn(NO_3)_2$ (Kahlbaum) mittels Ammoniumcarbonat im Kohlensäurestrom. Der Niederschlag wurde solange gewaschen, bis keine Reaktion auf Ammoniumion und Nitration im Waschwasser mehr festzustellen war. Das Präparat war rosa gefärbt. Die Darstellung des Oxalates ging folgendermassen vor sich: $Mn(NO_3)_2$ (Kahlbaum) wurde in einem Kolben unter Durchleiten von reinem Stickstoff, der über glühendem Kupfer von Sauerstoff befreit war, in Wasser gelöst. Das Wasser war durch längeres Einleiten von Stickstoff vom Sauerstoff befreit. In die Lösung wurde durch einen Scheidetrichter unter ständigem Durchleiten von Stickstoff und bisweiligem Umschütteln allmählich eine konzentrierte Ammoniumoxalatlösung eingetropft. Nach längerer Zeit fiel ein rosa aussehender, feinkristalliner Niederschlag aus, der auf einer Nutsche abfiltriert wurde. Gewaschen wurde der Niederschlag zuerst mit Ammoniumoxalatlösung, bis in der Waschflüssigkeit keine Nitratreaktion mit Diphenylamin mehr eintrat, dann mit Wasser, bis keine Reaktion auf Ammoniumion mit Nesslers Reagens zu bemerken war. Der Niederschlag wurde im Vakuum über Chlorcalcium unter häufigem Umwenden getrocknet. Das rosa aussehende Hydrat ging nach einiger Zeit in ein weisses Produkt ohne Kristallwasser über.

Mit diesen beiden Präparaten wurden etwa 50 Zersetzungs- und Aufbauversuche unternommen, von denen die wichtigsten in den Tabellen 1 und 2 verzeichnet sind. Die Zersetzung des Carbonates bzw. des Oxalates wurde so vorgenommen, dass einige Gramm der Substanz in schwer schmelzbare Röhren aus Supremaxglas eingefüllt wurden. Diese waren durch eine gekühlte Piceindichtung an eine Hochvakuumapparatur angeschlossen, ihr unteres Ende mit dem zu zersetzenden Präparat befand sich in einem elektrischen Ofen. In allen Fällen wurden während der Zersetzung dauernd die entstehenden Gase mit einer Quecksilber-Dampfstrahlpumpe und einer

1) M. Le Blanc und E. Eberius, Z. physikal. Ch. (A) **160**, 69. 1932.

2) M. Le Blanc und H. Sachse, Z. Elektrochem. **32**, 58 und 204. 1926.

3) M. Le Blanc und E. Möbius, Z. physikal. Ch. (A) **142**, 151. 1929.

grossen Pfeiffer-Ölpumpe als Vorvakuum abgepumpt, um eine eventuell eintretende Reduktion des entstehenden MnO durch CO zu verhindern.

Beim Carbonat wurden Zersetzungstemperaturen von 420° und 450° gewählt. Wurden die Temperaturen niedriger gehalten, z. B. 350°, so dauerte die Zersetzung sehr lange, die Produkte enthielten dann stets noch etwas Carbonat. Beim Oxalat begann die Zersetzung bereits bei 300°, ging aber nur langsam vor sich, so dass die Versuche mit Oxalat alle bei 350° durchgeführt wurden. Die so gewählten Zersetzungstemperaturen stellten gewissermassen ein Optimum dar, bei dem man zu einem möglichst aktiven MnO gelangte. War die Zersetzungstemperatur zu tief, so enthielt das entstandene Präparat stets noch unzersetztes Carbonat bzw. Oxalat, war sie zu hoch, dann war das MnO bereits mehr oder weniger totgebrannt, so dass es an Aktivität eingebüsst hatte und nur wenig Sauerstoff aufnehmen konnte. Die aus solch hoch erhitztem MnO entstandenen Produkte zeigten stets nur kleinen Gehalt an aktivem Sauerstoff und hatten das kubisch flächenzentrierte Gitter des MnO (siehe Tabelle 3) beibehalten (z. B. Präparat P_{22} der Tabelle 1).

Der zu den Versuchen verwandte Sauerstoff war hergestellt worden durch katalytische Zersetzung von Perhydrol mit Mangandioxyd und nachfolgendes sorgfältiges Trocknen in einem Trockenaggregat von Schwefelsäure, Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd. Der so vorbereitete Sauerstoff befand sich in einem grossen Rezipienten, der mit der Hochvakuumapparatur in Verbindung stand. Eine Serie von Versuchen wurde so ausgeführt, dass der Sauerstoff, der stets einen Ausgangsdruck von etwa 1 Atm. hatte, zu dem MnO, das im Hochvakuum gewonnen worden war, schnell zugelassen wurde durch rasches Öffnen des Hahnes, in einer anderen Serie wurde der Sauerstoff auf einem Umwege über eine sehr enge Kapillare zugeführt, so dass erst in etwa 4 Stunden ein Druckausgleich stattgefunden hatte. Die Dauer der Sauerstoffeinwirkung betrug in den meisten Fällen 1 Tag, in einigen Fällen länger, was in der Tabelle vermerkt ist. Nach Abkühlen des Ofens wurden die Präparate aus der Apparatur genommen, und der Gehalt an aktivem Sauerstoff, d. h. an Sauerstoff über das Verhältnis MnO hinaus, nach der jodometrischen Methode von Le Blanc und Eberius[1]) bestimmt. In einzelnen Fällen wurden zur Kontrolle Manganbestimmungen ausgeführt, die stets das erwartete Resultat ergaben. Ferner wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen gemacht, um den Gittertyp der entstandenen Oxyde festzustellen[2]). Die Herstellung dieser Röntgenaufnahmen

---

[1]) M. Le Blanc und E. Eberius, Z. anal. Ch. **89**, 81. 1932. [2]) Die Röntgenaufnahmen wurden in der Physikalisch-chemischen Abteilung des hiesigen mineralogischen Instituts gemacht. Wir möchten nicht unterlassen, Herrn Prof. Schiebold und Herrn Dr. Hofmann für ihre freundliche Hilfe herzlich zu danken.

bereitete Schwierigkeiten, da die Pulver so fein verteilt waren, dass die Linien zum Teil sehr verschwommen waren. So konnte von den Oxalatpräparaten keine einzige brauchbare Aufnahme erzielt werden. Überdies wurde das Mangan zur Eigenstrahlung angeregt, so dass der ganze Film, besonders nach den äusseren Interferenzen zu, diffus geschwärzt war. Auch durch Verwendung von Chromstrahlung und einem Manganfilter konnte keine wesentliche Besserung erzielt werden. Wir arbeiteten schliesslich mit Eisenstrahlung. Es wurde in den meisten Fällen 2 Stunden belichtet bei 7 mA und 45 kV. Der Kameradurchmesser betrug 99·97 mm. Infolge der Absorption der $FeK\beta$-Strahlung durch das Mangan traten β-Linien in den Diagrammen nicht auf, was natürlich die Indizierung etwas erleichterte.

Das Ausgangsprodukt MnO hat ein kubisch flächenzentriertes Kristallgitter mit einer Gitterkonstanten von 4·431 Å. Es ist von matt-olivgrüner Farbe. Wir haben in einer Serie von Versuchen festgestellt, bis zu welchem Sauerstoffgehalt man durch Aufbau gelangen kann, und haben die erhaltenen Produkte daraufhin untersucht, ob sie Oxyde darstellen, die — wie beispielsweise beim Kobalt — reichliche Mengen Sauerstoff über ihr stöchiometrisches Verhältnis hinaus aufzunehmen vermögen, oder ob sie Gemische verschiedener Oxyde, also zweiphasige Systeme sind. Le Blanc und Möbius (loc. cit.) haben festgestellt, dass das CoO z. B. nahezu soviel Sauerstoff ohne Gitteränderung aufnimmt, wie der Verbindung Co_3O_4 entspricht. PbO vermag, wie Le Blanc und Eberius (loc. cit.) feststellten, bis $PbO_{1 \cdot 10}$ Sauerstoff ohne Gitteränderung aufzunehmen. NiO kann unter Schwarzfärbung und starker Leitfähigkeitszunahme (Le Blanc und Sachse, loc. cit.) bis $NiO_{1 \cdot 05}$ Sauerstoff ohne Gitteränderung aufnehmen. Wie die Verhältnisse beim Mangan liegen, ist aus den Tabellen 1 und 2 ersichtlich. Das Präparat mit dem kleinsten Gehalt an aktivem Sauerstoff, $P_{22}(MnO_{1 \cdot 01})$ zeigt — auch bei sehr langer Belichtungszeit — keine Linien des tetragonalen Mn_3O_4-Gitters. Die Farbe des Oxydes ist grün geblieben. In diesem Versuch ist allerdings auch die Zersetzungstemperatur des Carbonates sehr hoch (500°) gewesen, so dass das entstehende MnO wenig aktiv war. Ebensowenig zeigen P_{14}, P_{15} und P_{24} ($MnO_{1 \cdot 03}$, $MnO_{1 \cdot 07}$ und $MnO_{1 \cdot 10}$) eine Gitteränderung (vgl. Fig. 2). Hingegen sind P_{26} und alle weiteren Präparate mit höherem Gehalt an aktivem Sauerstoff zweiphasige Systeme, bestehend aus dem allseitig

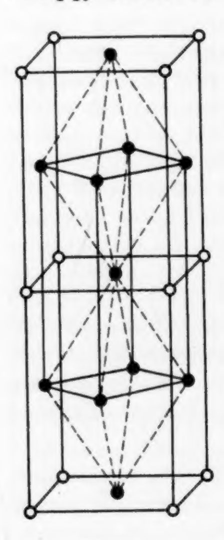


Fig. 1.

flächenzentrierten kubischen Gitter des *MnO* und dem tetragonalen raumzentrierten Gitter des Mn_3O_4, das man aber auch als tetragonal flächenzentriertes System auffassen kann gemäss der Fig. 1. Die Dimensionen des Elementarkörpers sind $a = 5{\cdot}7$ Å, $c = 9{\cdot}4$ Å bei einem Achsenverhältnis von $\frac{a}{c} = 0{\cdot}61$ für den raumzentrierten Typus und $a = 8{\cdot}1$ Å, $c = 9{\cdot}4$ Å, $\frac{a}{c} = 0{\cdot}86$ für den flächenzentrierten Typ.

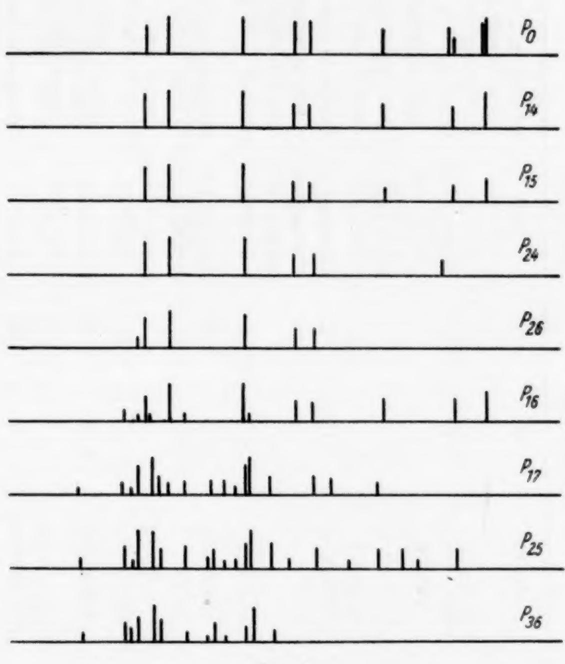


Fig. 2.

Wie aus der Rubrik „Farbe“ in Tabelle 1 und 2 zu ersehen ist, geht der Farbton mit steigendem Sauerstoffgehalt von grünstichigem Hellbraun (P_{22} und P_{14}) nach Braun (P_{15}) und Kaffeebraun (P_{24} und P_{26}). Das Auftreten des zweiphasigen Systems macht sich nicht durch eine Farbänderung bemerkbar. Weitere Steigerung des Sauerstoffgehaltes bedingt eine Vertiefung des Farbtones über Kaffeebraun mit einem Stich ins Violette und Schwarzbraun bis Schwarz. Beim *NiO* rufen schon geringe Sauerstoffmengen eine tiefe Schwarzfärbung hervor. Die aus Oxalat gewonnenen, hochdispersen Produkte sind durchweg schwarz gefärbt. Infolge der feinen Verteilung konnten, wie schon

Tabelle 1.

Nr.	Darstellung	Farbe	% aktiv. Sauerstoff	MnO_n	Gitter-konstante	Kristallgitter
P_0	$MnCO_3$ zersetzt bei 500°, totgebrannt	mattgrün	0·00	1·00	4·431	kubisch flächenzentriert.
P_2	$MnCO_3$ zersetzt bei 420°, $+ O_2$ bei − 78° schnell zugelassen	braun, violettstichig	4·45	1·20	kubisch 4·46 tetragonal $a = 5·79$ $c = 9·49$	Gemisch von kubischem MnO-Gitter mit tetragonalem Mn_3O_4-Gitter.
P_{10}	Aus P_2, 3 Tage bei 220° im abgeschlossenen Gefäss getempert	hellbraun	5·16	1·23	kubisch 4·44 tetragonal $a = 5·76$ $c = 9·44$	Gemisch von kubischem MnO-Gitter mit tetragonalem Mn_3O_4-Gitter.
P_3	$MnCO_3$ zersetzt bei 420°, $+ O_2$ bei 20° schnell zugelassen	rostbraun	6·24	1·29	kubisch 4·44 tetragonal $a = 5·77$ $c = 9·38$	überwiegend tetragonal. Mn_3O_4-Gitter. Eine Linie des MnO-Gitters tritt noch auf.
P_{12}	$MnCO_3$ zersetzt bei 420°, $+ O_2$ bei 200° schnell zugelassen	hellbraun	6·38	1·30	$a = 5·73$ $c = 9·39$	tetragonal raumzentriert oder tetragonal flächenzentriert. (Mn_3O_4).
P_{25}	$MnCO_3$ zersetzt bei 420°, $+ O_2$ bei 420° schnell zugelassen	rötlichbraun	7·66	1·36	$a = 5·75$ $c = 9·41$	tetragonal raumzentriert oder tetragonal flächenzentr. (Mn_3O_4-Gitter.)
P_{22}	$MnCO_3$ zersetzt bei 550°, $+ O_2$ bei 20° langsam zugelassen	hellbraun, grünstichig	0·16	1·01	—	kubisch flächenzentriertes MnO-Gitter.

Tabelle 2.

Nr.	Darstellung	Farbe	% aktiv. Sauerstoff	MnO_n	Gitter-konstante	Kristallgitter
P_{24}	$MnCO_3$ zersetzt bei 420°, $+ O_2$ bei 20° langs. zugel. (3 Tage)	kaffeebraun	2·32	1·10	4·44	kubisch flächenzentriertes MnO-Gitter.
P_{26}	$MnCO_3$ zersetzt bei 420°, $+ O_2$ bei 100° langsam zugelassen (3 Tage)	kaffeebraun	3·27	1·15	4·43	kubisch flächenzentriertes MnO-Gitter. Eine Linie des tetragonalen Mn_3O_4-Gitters bereits vorhanden.
P_{14}	$MnCO_3$ zersetzt bei 450°, $+ O_2$ bei 100° langsam zugelassen	hellbraun bis schmutziggrün	0·56	1·03	4·44	kubisch flächenzentriertes MnO-Gitter.
P_{15}	$MnCO_3$ zersetzt bei 450°, $+ O_2$ bei 150° langsam zugelassen	braun	1·52	1·07	4·43	kubisch flächenzentriertes MnO-Gitter.
P_{16}	$MnCO_3$ zersetzt bei 450°, $+ O_2$ bei 200° langsam zugelassen	hellbraun	3·58	1·18	kubisch 4·43 tetragonal $a = 5·79$ $c = 9·42$	Gemisch von kubischem MnO-Gitter mit tetragonalem Mn_3O_4-Gitter.
P_{20}	Zersetzung wie P_{16}, $+ O_2$ bei 200° langsam zugelassen (3 Tage)	braun	5·12	1·23	kubisch 4·44 tetragonal $a = 5·77$ $c = 9·45$	Gemisch von kubisch flächenzentriertem MnO-Gitter mit tetragonalem Mn_3O_4-Gitter.
P_{17}	$MnCO_3$ zersetzt bei 450°, $+ O_2$ bei 300° langsam zugelassen	grauviolett	7·39	1·35	kubisch 4·46 tetragonal $a = 5·77$ $c = 9·36$	tetragonales Mn_3O_4-Gitter. Eine Linie des kubischen MnO-Gitters noch vorhanden.
P_{36}	$MnCO_3$ zersetzt bei 450°, $+ O_2$ bei 325° langs. zugel. (3 Tage)	schwarzbraun	8·36	1·40	$a = 5·76$ $c = 9·38$	tetragonal raumzentriert oder tetragonal flächenzentriert. (Mn_3O_4 Gitter)
P_{18}	$MnCO_3$ zersetzt bei 450°, $+ O_2$ bei 350° langsam zugelassen	schwarz	11·69	1·58	$a = 8·85$ $c = 9·95$	tetragonal raumzentriert oder tetragonal flächenzentriert.
P_{19}	$MnCO_3$ zerzetzt bei 450°, $+ O_2$ bei 400° langs. zugel. (3 Tage)	schwarz	11·45	1·57	$a = 8·85$ $c = 9·95$	tetragonal raumzentriert oder tetragonal flächenzentriert.

gesagt, keine brauchbaren Röntgenaufnahmen erzielt werden, die uns näheren Aufschluss über die Struktur dieser Präparate gegeben hätten. Es wäre interessant gewesen, einen Vergleich anzustellen zwischen den aus Oxalat hergestellten und den aus Carbonat gewonnenen Oxyden. Man konnte nämlich bei den Oxalatpräparaten wesentlich höhere Sauerstoffaufnahme erzielen als bei den Carbonatpräparaten, und es erscheint möglich, dass man auf diesem Wege zu einphasigen Oxyden mit noch höherem Sauerstoffgehalt gelangt ist. Aus oben erwähntem Grunde musste auf die Klärung dieser Verhältnisse verzichtet werden, und es wurden nur noch Produkte mit Carbonat als Ausgangssubstanz untersucht.

Wir müssen also feststellen, dass MnO Sauerstoff in aktiver Form aufzunehmen vermag, und dass von einer Zusammensetzung von etwa $MnO_{1 \cdot 13}$ an das System zweiphasig ist, d. h., dass hier das Gitter des MnO im Gemisch mit dem des Mn_3O_4 zusammen auftritt. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie beim Blei, wo bei einer Zusammensetzung von über $PbO_{1 \cdot 10}$ das System zweiphasig wird und aus dem Gitter des PbO und dem des schwarzen Pb_3O_4 besteht. Dass die röntgenographische Methode für diesen Nachweis geeignet und empfindlich genug ist, erweist sich daraus, dass — wie später ersichtlich wird — z. B. beim Abbau des MnO_2 bereits bei einer Zusammensetzung von $MnO_{1 \cdot 95}$ sicher und eindeutig das Auftreten des neuen Gitters feststellbar ist. Es wurden ausserdem in den meisten Fällen zur Kontrolle mehrere Aufnahmen mit zum Teil sehr langer Belichtungszeit hergestellt. Die nähere Betrachtung der Tabelle 1 und 2 zeigt noch weitere interessante Einzelheiten beim Vergleich der Serien der Präparate P_2–P_{10}–P_3–P_{12}, P_{24}–P_{26} und P_{14}–P_{15}–P_{16}–P_{20}–P_{17}–P_{36}–P_1–P_{19}. Bei den beiden ersten Serien war die Zersetzungstemperatur des $MnCO_3$ 420°, bei der letzten Serie 450°. Das entstandene MnO war demnach bei den ersten Präparaten wesentlich aktiver. Dies ist aus dem Sauerstoffgehalt der entstandenen, sich entsprechenden Produkte auch zu ersehen. In der ersten Serie wurde ausserdem der Sauerstoff mit grösserer Geschwindigkeit zugelassen, so dass innerhalb 1 Minute der Druckausgleich stattgefunden hatte. Streng vergleichbar sind z. B. die Präparate P_{26} und P_{14}. Ein Vergleich zwischen P_{24} und P_{15} zeigt, dass P_{24} bei einer wesentlich tieferen Reaktionstemperatur (20° gegen 150°) einen grösseren Sauerstoffgehalt aufweist, da durch tiefere Zersetzungstemperatur des Carbonates ein aktiveres MnO gewonnen wurde. Es besteht also die Möglichkeit,

durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen bis zu dem Verhältnis $MnO_{1·58}$ beliebige Zusammensetzungen zu erreichen.

Nachdem wir diese Verhältnisse geklärt hatten, gingen wir daran, festzustellen, wie sich der Aufbau weiterhin gestaltet, und es war nun zunächst die Frage zu beantworten, ob das tetragonale Mn_3O_4 seinerseits imstande ist, aktiven Sauerstoff über sein stöchiometrisches Verhältnis hinaus aufzunehmen, oder ob hier nur Gemische vorliegen zwischen Mn_3O_4 und Mn_2O_3. Auch hier war uns die röntgenographische Methode ein wichtiger Wegweiser. Unser Interesse wandte sich zunächst den Präparaten P_{18} und P_{19} zu, die den höchsten Sauerstoffgehalt aufweisen, der auf dem Wege des Aufbaues erreicht werden konnte. Selbst aus dem so aktiven MnO aus Oxalat konnte, wie auch die Versuche geleitet wurden, kein höheres Oxyd als $MnO_{1·58}$ erreicht werden. Es stand zu erwarten, dass diese Oxyde (P_{18} und P_{19}) dem Gittertyp nach Mn_2O_3 sind. In der Literatur unterrichtet uns über das Gitter des Mn_2O_3 lediglich eine Untersuchung von ZACHARIASEN[1]) am Bixbyit, einem $FeMnO_3$. Dieses hat ein kubisch raumzentriertes Gitter mit einer Gitterkonstanten von 9·4 Å und gehört wahrscheinlich der Raumgruppe T_5 an. Die von uns hergestellten Röntgenaufnahmen der beiden Präparate P_{18} und P_{19}, von denen wir erwarteten, dass sie Mn_2O_3 seien, stimmten jedoch keineswegs überein mit den von ZACHARIASEN angegebenen Interferenzen. Um diese überraschenden Verhältnisse aufzuklären, untersuchten wir zunächst selbst einen Bixbyit von Dugdale Range (Utah) und einen Braunit von Oehrenstock bei Ilmenau. Beide Aufnahmen waren identisch und stimmten vollkommen mit den Angaben von ZACHARIASEN überein. Die von uns gefundene Gitterkonstante war 9·35 Å. Es lag nun die Vermutung nahe, dass bei den Präparaten P_{18} und P_{19} eine neue Modifikation des Mn_2O_3 vorlag. Eine genaue Strukturbestimmung ist natürlich hier dadurch erschwert, dass erstens keine grösseren Kristalle, etwa natürlicher Herkunft, zur Verfügung standen, ferner die erzielten DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen infolge der Feinheit der Pulver eine diffuse Schwärzung aufweisen, die nach aussen zunimmt, so dass Intensitätsmessungen und Strukturdiskussion nicht einfach sind. Immerhin konnten wir feststellen, dass das Gitter keinesfalls kubisch ist. Es ist mit grosser Wahrscheinlichkeit ein tetragonales Gitter von raumzentrierter Art mit den Kantenlängen $a = 8·85$ Å, $c = 9·95$ Å,

[1]) W. ZACHARIASEN, Z. Krist. **67**, 460. 1928.

$\frac{a}{c} = 0{\cdot}89$, oder bei anderer Aufstellung von flächenzentrierter Art mit den Kantenlängen $a = 12{\cdot}50$ Å, $c = 9{\cdot}93$ Å, $\frac{a}{c} = 1{\cdot}26$. Da wir mit einem graphischen Verfahren bei der Auswertung arbeiteten, war es uns möglich, das gesamte Gebiet der tetragonalen Gitter vom Achsenverhältnis $\frac{a}{c} = 0{\cdot}3$ bis $1{\cdot}7$ zu durchsuchen. Das oben angegebene Gitter war der einzige Typus, mit dem sämtliche vorhandenen Interferenzen vereinbar waren.

Wenn das von uns gefundene neue Gitter eine zweite Modifikation des Mn_2O_3 darstellt, so war zu erwarten, dass durch Erhitzen die andere (stabilere) Modifikation mit der Struktur des Bixbyites entstehen würde. Wir schlossen, um dies nachzuprüfen, zwei Proben des Präparates P_{19} in enge Röhrchen aus Jenaer Glas derart ein, dass möglichst der gesamte Raum vom Pulver ausgefüllt wurde, und erhitzten die eine Probe 1 Woche lang auf 500°, die andere 4 Wochen lang auf 420°. Nach dem Tempern stellten wir durch Röntgenaufnahmen fest, dass tatsächlich eine Umwandlung vor sich gegangen war. Die Probe, die bei 500° getempert war, zeigte neben den Interferenzen des schon bekannten Mn_2O_3 noch Reste des alten Gitters (Fig. 3), während die 4 Wochen bei 420° getemperte Probe restlos in

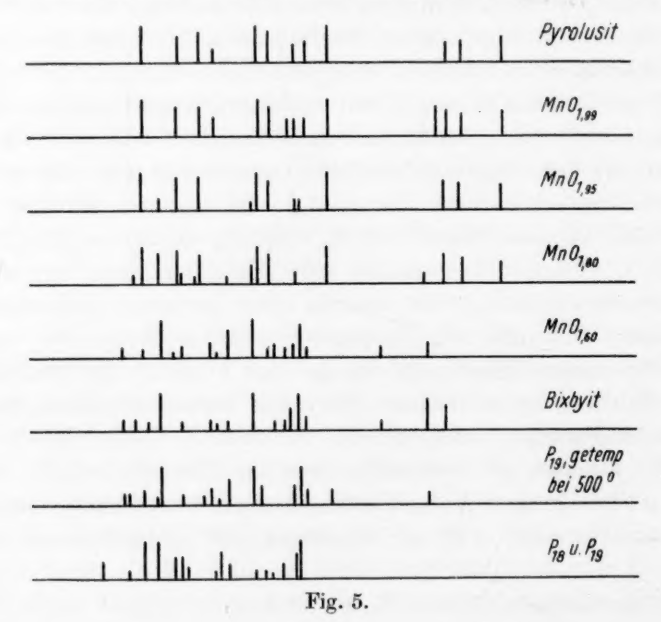


Fig. 5.

die andere Modifikation übergegangen war. Es war damit also festgestellt, dass man durch Aufbau zu einer neuen, instabilen Modifikation des Mn_2O_3 gelangt, die durch Erhitzen in die stabile Modifikation übergeführt werden kann, und die man, wie wir später sehen werden, auch durch Abbau des MnO_2 erhält.

Nach dieser Feststellung kommen wir auf die vorher aufgeworfene Frage zurück: Kann das Mn_3O_4 ($=MnO_{1\cdot33}$) Sauerstoff über sein stöchiometrisches Verhältnis hinaus aufnehmen, ohne dass das Gitter des Mn_2O_3 auftritt? Wenn wir wieder vergleichsweise die Oxyde des Bleies und des Kobaltes betrachten, so wurde dort gefunden, dass schwarzes Pb_3O_4 und auch Co_3O_4 beträchtliche Mengen Sauerstoff aufnehmen können. Wir konnten feststellen, dass auch das Mn_3O_4, wenn auch nicht in so starkem Masse wie schwarzes Pb_3O_4 und Co_3O_4 Sauerstoff aufnimmt, wie aus Tabelle 2 bei P_{36} ersichtlich ist. Das Präparat entspricht einer Zusammensetzung von $MnO_{1\cdot40}$ und zeigt trotz sehr langer Belichtungszeit keine Interferenzen eines zweiten Gitters (Fig. 2). Ebenso zeigt ein von Herrn Dr. SACHSE uns zur Verfügung gestelltes Präparat, das aus unserem P_{19} durch Reduktion mit Wasserstoff und darauffolgende Oxydation bis $MnO_{1\cdot42}$ gewonnen war, selbst bei langer Belichtungszeit ausschliesslich Linien des Gitters Mn_3O_4.

Auch das neugefundene Gitter des tetragonalen Mn_2O_3 ($=MnO_{1\cdot50}$) vermag allem Anschein nach Sauerstoff ohne Gitteränderung aufzunehmen. Die Zusammensetzung des P_{18} beträgt $MnO_{1\cdot58}$. Auch hier war trotz langer Belichtungszeit von 6 Stunden keine einzige Linie eines zweiten Gitters zu finden. Wie sich die stabile Modifikation in dieser Beziehung verhält, war nicht festzustellen, da sie durch direkten Aufbau aus MnO nicht erreichbar war.

Abbauversuche.

Da wir bei den Abbauversuchen vom höchsten Manganoxyd ausgehen wollten, stellten wir uns zunächst eine Standardaufnahme des MnO_2 her, indem wir einen natürlichen Pyrolusit röntgten. Das Gitter des MnO_2 ist vom Rutiltypus D_{4h}^{14} wie das PbO_2. Es ergibt sich ein einfach tetragonales Gitter von $a = 4{\cdot}37$ Å, $c = 2{\cdot}86$ Å, $\frac{a}{c} = 1{\cdot}53$ und nicht[1]) ein tetragonal raumzentriertes Gitter, bei dem z. B. die Linie 1 1 1, die mit grosser Intensität vorhanden ist, nicht auftreten dürfte.

[1]) Siehe EWALD, Strukturbericht: ST. JOHN, Physic. Rev. 21, 389. 1923.

MnO_2 ist bereits von Ferrari[1]) untersucht worden. Unsere Aufnahme stimmt mit seinen Angaben gut überein. Fast alle der von ihm berechneten Interferenzen, die auftreten müssten, in seinem Diagramm aber nicht vorhanden sind, konnten von uns beobachtet werden. P_{13} ($MnO_{1 \cdot 99}$), ein synthetisches Mangandioxyd, das durch Erhitzen des Mangannitrates im Sauerstoffstrom bei 420° erhalten worden war, zeigte die gleiche Struktur wie Pyrolusit und wurde von uns als Ausgangssubstanz für die Abbauversuche verwandt. Die Versuche wurden in einer Hochvakuumapparatur vorgenommen, deren Volumen durch Eichung mit einem bekannten Volumen rechnerisch festgestellt war. Die Änderung der Zusammensetzung des Bodenkörpers während des Abbaues wurde ebenfalls rechnerisch verfolgt durch Volumen- und Druckmessung bei bekannter Einwaage. Von Zeit zu Zeit wurden Proben für Röntgenaufnahmen entnommen, und bei dieser Gelegenheit eine Kontrollanalyse ausgeführt. Die Übereinstimmung war stets ausgezeichnet.

Die thermische Dissoziation des MnO_2 ist bereits von Drucker und Hüttner[2]) untersucht worden. Diese Autoren haben schon die grossen Unterschiede der in der Literatur für MnO_2 angegebenen Sauerstoffdruckkurven diskutiert. Sie haben gefunden, dass sich die Lage der Kurve stark mit der physikalischen Beschaffenheit des Bodenkörpers verändert. Bei kompakten Substanzen wird ein bestimmter Druck erst bei höheren Temperaturen erreicht als bei Substanzen mit höherem Zerteilungsgrad. Die sogenannte dynamische Methode, bei der ein bestimmter Sauerstoffdruck von vornherein vorgelegt wird um die Substanz zu erschöpfen, liefert andere Resultate als die statische. Drucker und Hüttner geben auch zahlreiche Beispiele aus der Literatur an, wo eine mehr oder weniger gute Reversibilität des Dissoziationsvorganges beobachtet worden ist. Simon und Fehér[3]) haben ähnliche Beobachtungen gemacht wie Drucker und Hüttner. Sie schreiben: „Es ist uns nie gelungen, den gesamten in Freiheit gesetzten Sauerstoff bei noch so langsamem und vorsichtigem Senken der Temperatur wieder zur Aufnahme zu bringen.“ Unsere Versuche bestätigen dies durchaus. Unser Präparat P_{13} erreichte bei etwa 530° den Druckwert von einer Atmosphäre. Bei Herabsetzung der Temperatur war aber in keinem Falle etwa ein früher bei tieferen

[1]) A. Ferrari, Atti Linc. **3**, 224. 1926. [2]) C. Drucker und R. Hüttner, Z. physikal. Ch. (A) **131**, 237. 1928. [3]) A. Simon und F. Fehér, Z. Elektrochem. **38**, 137. 1932.

Temperaturen eingestellter Druckwert wieder zu erreichen. Ausserdem dauerte die Druckeinstellung solange, dass wir darauf verzichteten, die Versuche in dieser Richtung weiterzuleiten. Wir nahmen deshalb lediglich den Abbau des MnO_2 vor, um zu sehen, ob etwa dem MnO_2 Sauerstoff zu entziehen ist, ohne dass bereits das Gitter des Mn_2O_3 auftritt. Von LE BLANC und EBERIUS wurde beim Blei festgestellt, dass man dem PbO_2 bis zu einem Verhältnis $PbO_{1 \cdot 66}$ Sauerstoff ohne merkliche Gitteränderung entziehen kann. Der Abbau des MnO_2, der bei einer Temperatur von 520° vorgenommen wurde, ergab ein anderes Resultat: Es trat bereits bei einer Zusammensetzung $MnO_{1 \cdot 95}$ eindeutig das Gitter des Mn_2O_3 (Bixbyitstruktur) auf (Fig. 3). Es wurden weiterhin bei den Zusammensetzungen $MnO_{1 \cdot 80}$ und $MnO_{1 \cdot 60}$ Röntgenaufnahmen hergestellt[1]). Aus der Fig. 3 ist gut zu ersehen, wie die Phase MnO_2 allmählich zurücktritt, und die Phase Mn_2O_3 das Übergewicht bekommt. Von einer Mischkristallbildung zwischen MnO_2 und Mn_2O_3, auf die DRUCKER und HÜTTNER (allerdings mit Vorbehalt, vgl. S. 265) und auch SIMON und FEHÉR aus ihren Druckmessungen schliessen, und die im Röntgenbild zum Ausdruck kommen müsste, ist keine Spur zu entdecken. Sie ist ja auch wegen der feinbaulichen Unterschiede beider Gitter höchst unwahrscheinlich, da ja Mn_2O_3 kubisch, MnO_2 aber tetragonal mit obendrein recht verschiedenen Achsenlängen ist. SIMON und FEHÉR wollen auch auf Mischkristallbildung zwischen Mn_2O_3 und Mn_3O_4 und zwischen Mn_3O_4 und MnO aus ihren Druckkurven schliessen. Wir sind mit unseren Abbauversuchen zwar nicht bis zum MnO gelangt, können aber aus den Aufbauversuchen ersehen, dass auch in diesen Fällen eine Mischkristallbildung sehr unwahrscheinlich ist. Wäre z. B. zwischen MnO und Mn_3O_4 eine Mischkristallbildung vorhanden, so müsste von MnO bis $MnO_{1 \cdot 10}$ eine Änderung der Gitterkonstanten gemäss der VEGARDschen Additionsregel erwartet werden, da sich ja die beiden Elementarkörper in ihrer Grösse wesentlich unterscheiden; dies ist nicht der Fall, wie auch aus der Tabelle 3 ersehen werden kann. Weiterhin ist von $MnO_{1 \cdot 15}$ ab eindeutig ein zweiphasiges System zu erkennen.

Interessant ist noch, wie aus der Fig. 4 (S. 78) ersehen werden kann, eine vollständige Zusammenstellung aller vorhandenen Gitter der Manganoxyde. Betrachtet man die einzelnen Oxydtypen mit steigendem Sauerstoffgehalt, so fällt auf, dass von MnO bis MnO_2 ein

---

[1]) Von einem weiteren Sauerstoffentzug über $MnO_{1 \cdot 50}$ hinaus wurde abgesehen.

Tabelle 3.

MnO, rein, Vakuumoxyd, totgebrannt.

Elementarkörper kubisch flächenzentriert. $a = 4{\cdot}431$ Å.

Nr.	$\frac{\vartheta}{2}$	$\log \sin \frac{\vartheta}{2}$	$h\,k\,l$	I
1	22° 28′	$\bar{1}{\cdot}5824$	1 1 1	8
2	26° 25′	6483	2 0 0	10
3	38° 42′	7960	2 2 0	10
4	46° 27′	8602	3 1 1	9
5	49° 16′	8796	2 2 2	9
6	60° 52′	9413	4 0 0	7
7	70° 50′	9752	3 3 1 a_1	7
8	71° 12′	9761	3 3 1 a_2	4
9	75° 57′	9868	4 2 0 a_1	10
10	77° 30′	9895	4 2 0 a_2	9

P_{24} ($MnO_{1{\cdot}10}$).

Elementarkörper kubisch flächenzentriert. $a = 4{\cdot}44$ Å.

Nr.	$\frac{\vartheta}{2}$	$\log \sin \frac{\vartheta}{2}$	$h\,k\,l$	I
1	22° 13′	$\bar{1}{\cdot}5776$	1 1 1	9
2	25° 57′	6410	2 0 0	10
3	38° 21′	7927	2 2 0	10
4	46° 20′	8593	3 1 1	5
5	49° 22′	8801	2 2 2	5
6	69° 41′	9721	3 3 1	4

P_{26} ($MnO_{1{\cdot}15}$).

Elementarkörper kubisch flächenzentriert, $a = 4{\cdot}43$ Å, und tetragonal raumzentriert.

Nr.	$\frac{\vartheta}{2}$	$\log \sin \frac{\vartheta}{2}$	$h\,k\,l$ kub. flächenz.	$h\,k\,l$ tetr. raumz.	I
1	21° 01′	$\bar{1}{\cdot}5546$		1 0 3	2
2	22° 16′	5785	1 1 1		8
3	26° 04′	6428	2 0 0		10
4	38° 21′	7927	2 2 0		9
5	46° 34′	8610	3 1 1		5
6	49° 16′	8795	2 2 2		5

Tabelle 3 (Fortsetrung).

P_{16} ($MnO_{1\cdot18}$).

Elementarkörper tetragonal raumzentriert,

$a = 5{\cdot}79$ Å, $c = 5{\cdot}42$ Å, $\frac{a}{c} = 0{\cdot}61$,

oder tetragonal flächenzentriert, $a = 8{\cdot}22$ Å, $c = 9{\cdot}44$ Å, $\frac{a}{c} = 0{\cdot}87$,

und kubisch flächenzentriert, $a = 4{\cdot}43$ Å.

Nr.	$\frac{\vartheta}{2}$	$\log \sin \frac{\vartheta}{2}$	*h k l* tetr. raumz.	*h k l* tetr. flächenz.	*h k l* kub. flächenz.	*I*
1	18° 32′	$\bar{1}{\cdot}5022$	1 1 2	2 0 2		3
2	20° 43′	5486	1 0 3	1 1 3		2
3	22° 13′	5776			1 1 1	7
4	22° 54′	5900	2 1 1	3 1 1		2
5	25° 54′	6402			2 0 0	10
6	28° 14′	6749	2 2 0	4 0 0		2
7	37° 57′	7888			2 2 0	10
8	38° 38′	7954	2 2 4	4 0 4		2
9	46° 16′	8588			3 1 1	5
10	48° 58′	8775			2 2 2	5
11	60° 34′	9399			4 0 0	6
12	71° 56′	9780			3 3 1	6
13	77° 11′	9890			4 2 0	8

P_{25} ($MnO_{1\cdot36}$).

Elementarkörper tetragonal raumzentriert,

$a = 5{\cdot}75$ Å, $c = 9{\cdot}41$ Å, $\frac{a}{c} = 0{\cdot}615$,

oder tetragonal flächenzentriert, $a = 8{\cdot}13$ Å, $c = 9{\cdot}42$ Å, $\frac{a}{c} = 0{\cdot}864$.

Nr.	$\frac{\vartheta}{2}$	$\log \sin \frac{\vartheta}{2}$	*h k l* tetr. raumz.	*h k l* tetr. flächenz.	*I*
1	11° 32′	$\bar{1}{\cdot}3009$	1 0 1	1 1 1	3
2	18° 28′	5007	1 1 2	2 0 2	6
3	19° 51′	5309	2 0 0	2 2 0	2
4	20° 43′	5486	1 0 3	1 1 3	10
5	23° 11′	5951	2 1 1	3 1 1	10
6	24° 20′	6149	0 0 4	0 0 4	5
7	28° 32′	6791	2 2 0	4 0 0	6
8	32° 01′	7244	2 0 4	2 2 4	3
9	32° 50′	7341	1 0 5	1 1 5	5
10	34° 49′	7566	3 1 2	4 2 2	2
11	36° 31′	7745	3 0 3	3 3 3	2
12	38° 01′	7895	3 2 1	5 1 1	7
13	38° 55′	7980	2 2 4	4 0 4	10
14	42° 22′	8285	4 0 0	4 4 0	7
15	44° 53′	8486	4 0 2	4 4 2	2
16	49° 37′	8818	4 1 3	5 3 3	5
17	54° 39′	9114	1 2 7	1 3 7	2
18	59° 36′	9357	1 4 5	3 5 5	5
19	63° 30′	9517	5 0 3	5 5 3	5
20	65° 54′	9603	5 2 1	7 3 1	2
21	72° 13′	9787	4 4 0	8 0 0	5

Tabelle 3 (Fortsetzung).

P_{18} und P_{19} ($MnO_{1 \cdot 58}$ und $MnO_{1 \cdot 57}$).

Elementarkörper tetragonal innenzentriert,

$a = 8{\cdot}85$ Å, $c = 9{\cdot}95$ Å, $\frac{a}{c} = 0{\cdot}89$

oder tetragonal flächenzentriert, $a = 12{\cdot}50$ Å, $c = 9{\cdot}93$ Å, $\frac{a}{c} = 1{\cdot}26$.

Nr.	$\frac{\vartheta}{2}$	log sin $\frac{\vartheta}{2}$	*h k l* tetr. raumz.	*h k l* tetr. flächenz.	*I*
1	11° 28′	$\bar{1}{\cdot}2984$	0 0 2	0 0 2	5
2	15° 34′	4287	2 1 1	3 1 1	2
3	18° 15′	4957	2 2 0	4 0 0	10
4	20° 19′	5405	3 0 1	3 3 1	10
5	23° 11′	5951	0 0 4	0 0 4	6
6	24° 20′	6149	3 2 1	5 1 1	6
7	25° 12′	6291	1 1 4	2 0 4	3
8	29° 47′	6961	2 3 3	5 1 3	2
9	30° 28′	7050	3 3 2	6 0 2	7
10	31° 55′	7232	4 2 2	6 2 2	4
11	36° 05′	7700	0 0 6	0 0 6	2
12	37° 33′	7849	1 1 6	2 0 6	2
13	38° 45′	7965	2 0 6	2 2 6	1
14	40° 39′	8138	4 4 2	8 0 2	4
15	42° 32′	8299	6 1 1	7 5 1	7
16	43° 17′	8360	6 0 2	6 6 2	10

P_{19} ($MnO_{1 \cdot 57}$).

1 Woche getempert bei 500° im abgeschlossenen Gefäss.

Nr.	$\frac{\vartheta}{2}$	log sin $\frac{\vartheta}{2}$	*h k l* tetr. raumz.	*h k l* kub. raumz.	*I*
1	14° 59′	$\bar{1}{\cdot}4125$		2 1 1	3
2	15° 44′	4332	2 1 1		3
3	18° 22′	4984	2 2 0		4
4	20° 26′	5429	3 0 1		2
5	21° 11′	5579		2 2 2	10
6	24° 38′	6199	3 2 1		2
7	27° 40′	6668		4 2 0	2
8	29° 06′	6869		3 3 2	4
9	30° 19′	7031	3 3 2		1
10	31° 55′	7232		5 1 0	7
11	35° 56′	7685		4 4 0	10
12	36° 55′	7786		5 3 0	5
13	41° 56′	8249		5 4 1	5
14	43° 20′	8364		6 2 2	10
15	44° 33′	8460		6 3 1	4
16	48° 17′	8730		6 4 0	4
17	64° 12′	9544		6 6 2	3

Tabelle 3 (Fortsetzung).

P_{13} ($MnO_{1\cdot 99}$), dargestellt aus $Mn(NO_3)_2$ im Sauerstoffstrom.
Elementarkörper einfach tetragonal, $a = 4\cdot 38$ Å, $c = 2\cdot 86$ Å, $\frac{a}{c} = 1\cdot 53$.

Nr.	$\frac{\vartheta}{2}$	$\log \sin \frac{\vartheta}{2}$	$h\,k\,l$	I
1	18° 29′	$\bar{1}$·5011	1 1 0	10
2	24° 03′	6101	1 0 1	8
3	27° 44′	6677	1 1 1	8
4	29° 54′	6976	2 1 0	5
5	37° 12′	7814	2 1 1	10
6	38° 55′	7980	2 2 0	8
7	41° 54′	8246	3 0 0	4
8	42° 53′	8328	0 0 2	5
9	44° 33′	8460	3 1 0	5
10	48° 27′	8741	3 0 1	10
11	65° 34′	9592	4 1 0	8
12	67° 27′	9654	2 2 2	7
13	70° 00′	9729	3 3 0	6
14	76° 26′	9877	4 1 1	7

P_{13}, abgebaut bis $MnO_{1\cdot 95}$.
Elementarkörper einfach tetragonal, $a = 4\cdot 39$ Å, $c = 2\cdot 87$ Å, $\frac{a}{c} = 1\cdot 53$,
kubisch raumzentriert $a = 9\cdot 38$ Å.

Nr.	$\frac{\vartheta}{2}$	$\log \sin \frac{\vartheta}{2}$	$h\,k\,l$ einf. tetr.	$h\,k\,l$ kub. raumz.	I
1	18° 09′	$\bar{1}$·4934	1 1 0		10
2	20° 54′	5523		2 2 2	3
3	23° 46′	6053	1 0 1		9
4	27° 23′	6627	1 1 1		9
5	35° 49′	7673		4 4 0	2
6	36° 44′	7767	2 1 1		10
7	38° 31′	7943	2 2 0		8
8	42° 50′	8324	0 0 2		3
9	43° 34′	8383		6 2 2	3
10	48° 07′	8718	3 0 1		10
11	66° 55′	9637	2 2 2		8
12	69° 07′	9704	3 3 0		7
13	75° 52′	9866	4 1 1		7

Tabelle 3 (Fortsetzung).

P_{13}, abgebaut bis $MnO_{1 \cdot 60}$.

Elementarkörper einfach tetragonal, $a = 4{\cdot}41$ Å, $c = 2{\cdot}88$ Å, $\frac{a}{c} = 1{\cdot}53$,

kubisch raumzentriert $a = 9{\cdot}34$ Å.

Nr.	$\frac{\vartheta}{2}$	$\log \sin \frac{\vartheta}{2}$	*h k l* einf. tetr.	*h k l* kub. raumz.	*I*
1	14° 55′	$\bar{1}$·4106		2 1 1	3
2	18° 15′	4957	1 1 0		2
3	21° 14′	5589		2 2 2	10
4	23° 01′	5921		3 2 1	1
5	24° 38′	6199		4 0 0	3
6	29° 06′	6869		3 3 2	4
7	30° 08′	7007		4 2 2	1
8	31° 55′	7232		5 1 0	7
9	35° 49′	7673		4 4 0	10
10	38° 25′	7933	2 2 0		2
11	39° 26′	8029		6 1 1	3
12	40° 56′	8163		6 2 0	3
13	42° 19′	8281		5 4 1	4
14	43° 24′	8370		6 2 2	9
15	44° 29′	8455		6 3 1	3
16	56° 21′	9203		8 0 0	3
17	64° 09′	9542		6 6 2	4

Hausmannit (Mn_3O_4) von Ilmenau.

Elementarkörper tetragonal raumzentriert,

$a = 5{\cdot}77$ Å, $c = 9{\cdot}41$ Å, $\frac{a}{c} = 0{\cdot}615$,

oder tetragonal flächenzentriert, $a = 8{\cdot}15$ Å, $c = 9{\cdot}43$ Å, $\frac{a}{c} = 0{\cdot}864$.

Nr.	$\frac{\vartheta}{2}$	$\log \sin \frac{\vartheta}{2}$	*h k l* tetr. raumz.	*h k l* tetr. flächenz.	*I*
1	18° 22′	$\bar{1}$·4984	1 1 2	2 0 2	4
2	19° 51′	5309	2 0 0	2 2 0	2
3	20° 46′	5496	1 0 3	1 1 3	7
4	23° 05′	5933	2 1 1	3 1 1	10
5	24° 20′	6149	0 0 4	0 0 4	6
6	28° 39′	6807	2 2 0	4 0 0	2
7	32° 09′	7260	2 0 4	2 2 4	1
8	32° 50′	7341	1 0 5	1 1 5	7
9	34° 57′	7580	3 1 2	4 2 2	2
10	38° 07′	7904	3 2 1	5 1 1	7
11	38° 58′	7985	2 2 4	4 0 4	9
12	42° 22′	8285	4 0 0	4 4 0	8
13	55° 03′	9136	1 2 7	1 3 7	2

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Bixbyit von Utah (Dugdale Range).

Elementarkörper kubisch raumzentriert, $a = 9{\cdot}35$ Å.

Nr.	$\frac{\vartheta}{2}$	$\log \sin \frac{\vartheta}{2}$	$h\,k\,l$	I
1	14° 58′	$\bar{1}{\cdot}4120$	2 1 1	3
2	16° 59′	4655	2 2 0	3
3	19° 03′	5137	3 1 0	2
4	21° 01′	5546	2 2 2	10
5	24° 24′	6160	4 0 0	3
6	28° 52′	6837	3 3 2	3
7	29° 57′	6983	4 2 2	2
8	31° 41′	7203	5 1 0; 4 3 1	3
9	35° 46′	7667	4 4 0	10
10	39° 23′	8024	6 1 1; 5 3 2	2
11	40° 59′	8168	6 2 0	3
12	41° 47′	8236	5 4 1	6
13	43° 03′	8341	6 2 2	10
14	44° 16′	8438	6 3 1	3
15	56° 02′	9187	8 0 0	3
16	63° 04′	9501	6 6 2	9
17	67° 00′	9640	8 4 0	6

Pyrolusit (MnO_2), natürlich.

Elementarkörper einfach tetragonal, $a = 4{\cdot}37$ Å, $c = 2{\cdot}86$ Å, $\frac{a}{c} = 1{\cdot}53$.

Nr.	$\frac{\vartheta}{2}$	$\log \sin \frac{\vartheta}{2}$	$h\,k\,l$	I
1	18° 32′	$\bar{1}{\cdot}5022$	1 1 0	10
2	24° 14′	6132	1 0 1	7
3	27° 44′	6677	1 1 1	8
4	29° 58′	6985	2 1 0	4
5	37° 01′	7796	2 1 1	10
6	38° 58′	7985	2 2 0	9
7	42° 56′	8332	0 0 2	5
8	44° 43′	8473	3 1 0	6
9	48° 24′	8737	3 0 1	10
10	67° 24′	9653	2 2 2	6
11	69° 22′	9712	3 3 0	6
12	76° 23′	9876	4 1 1	7

kontinuierliches Anwachsen und Wiederabfallen in der Grösse der Elementarkörper stattfindet. MnO ist kubisch, Mn_3O_4 tetragonal in Richtung der c-Achse gestreckt, Mn_2O_3 (I) auch noch tetragonal in Richtung der c-Achse gestreckt, es nähert sich in seinen Dimensionen der Modifikation II, die kubisch ist; MnO_2 ist wieder tetragonal aber in Richtung der a-Achse gestreckt. Bei Oxyden anderer Elemente ist eine ähnliche Erscheinung nicht feststellbar, und es mag dahingestellt bleiben, ob Schlüsse irgendwelcher Art daraus gezogen werden können.

Wenn wir die Aufnahmefähigkeit der Oxyde des Nickels, des Kobaltes, des Bleies und des Mangans gegenüber Sauerstoff miteinander vergleichen, so müssen wir erhebliche Unterschiede feststellen. Durch welche Umstände diese veranlasst sind, lässt sich mit voller Sicherheit heutzutage noch nicht angeben. Die räumlichen Verhältnisse allein dürften dabei nicht ausschlaggebend sein.

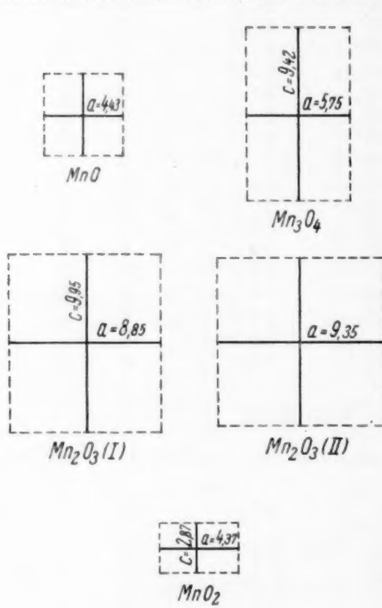


Fig. 4.

Zusammenfassend konnten wir feststellen, dass MnO, als Vakuumoxyd hergestellt, sehr aktiv ist und Sauerstoff bis zu $MnO_{1\cdot58}$ aufnehmen kann. MnO selbst kann bis $MnO_{1\cdot13}$, Mn_3O_4 bis $MnO_{1\cdot42}$, Mn_2O_3 (I) bis $MnO_{1\cdot58}$ Sauerstoff ohne Änderung seines Gitters oder ohne Auftreten einer neuen festen Phase aufnehmen. Vom Mn_2O_3 wurde auf dem Wege des Aufbaues eine neue Modifikation erhalten, die sich von der, die man durch Abbau erhält, durch ihre Feinstruktur unterscheidet. Sie ist durch Tempern in die bereits bekannte Modifikation (Bixbyitstruktur) überführbar.

Abbauversuche von MnO_2 bis $MnO_{1\cdot60}$ zeigten, dass MnO_2 im Gegensatz zu PbO_2 keinen Sauerstoff abgeben kann, ohne dass das Gitter des Mn_2O_3 auftritt. Die Druckmessungen ergaben sehr schlechte Reversibilität der Sauerstoffaufnahme und Sauerstoffabgabe. Eine Mischkristallbildung zwischen den einzelnen Oxyden konnte nicht festgestellt werden, vielmehr traten überall zweiphasige Systeme zutage. Die Gitter der mineralisch vorkommenden Manganoxyde wurden erneut nachgeprüft.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Leipzig.

Bücherschau.

Elektrodynamik, von Gustav Mie. Handbuch der Experimentalphysik, herausgegeben von W. Wien und F. Harms unter Mitarbeit von H. Lenz. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1932. Preis brosch. M. 43.—, geb. M. 45.—.

Die Theorie des elektromagnetischen Feldes ist seit Maxwell so vollständig durchgebildet, dass sie sich rein deduktiv auf einem System weniger Grundformeln aufbauen lässt und in theoretischen Werken auch meist so aufgebaut wird. Es ergibt sich dann ein vorzüglich brauchbares mathematisches Modell der elektromagnetischen Erscheinungen, das den Beweis seiner Richtigkeit oder Brauchbarkeit dadurch liefert, dass die tatsächlichen elektromagnetischen Vorgänge sich den Formeln widerspruchslos zuordnen lassen und auf diese Weise in ihren gegenseitigen Beziehungen beherrscht werden können. Ein solches mathematisches Modell ist für den Experimentalphysiker ein wichtiges Handwerkszeug, das er heute fertig von der Theorie zu beziehen gewohnt ist und bei dem er fast vergisst, dass es ursprünglich aus seinen eigenen mühseligen Arbeiten hervorgegangen ist. Wenn er sich daran erinnern will und sich darüber klar werden, wie zuverlässig dieses Werkzeug ist und wie genau es arbeitet, so mag er zu der Elektrodynamik von Gustav Mie greifen, die in einem Handbuch der Experimentalphysik recht am Platze ist.

Nicht auf den mathematischen Ausbau ist das Hauptgewicht gelegt. Für die Praxis wichtige Einzelformeln werden in einer für die Anwendung zugeschnittenen Form gebracht, während auf ihre Herleitung nur durch Zitat hingewiesen wird. Dagegen ist die direkte experimentelle Begründung der Hauptformeln in so ausführlicher und übersichtlicher Weise auseinandergesetzt, wie man es in einem von der rein theoretischen Seite kommenden Werke wohl kaum finden wird. Überall sind die zur Klärung der Grundfragen angestellten Versuche nach den Originalarbeiten unter Beifügung der Zitate sowie guter Abbildungen mit einer gewissen Liebe dargestellt und ebenso ist auf eine Beschreibung der Instrumente Wert gelegt, mit deren Hilfe eine genaue Definition der behandelten physikalischen Grössen erst möglich wird.

Diesem Charakter des Buches entspricht es auch, dass die Frage der elektrischen Einheiten ausführlich und trotz des spröden Stoffes in höchst fesselnder Weise behandelt ist. Der Verfasser ist seit langen Jahren (man vergleiche dazu das im Jahre 1910 erschienene Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus von Mie) Vorkämpfer für die Einführung der praktischen elektrischen Einheiten an Stelle der absoluten Masssysteme in die theoretischen Darstellungen, was in letzter Zeit besonders in Kreisen der Elektrotechniker allgemeinere Unterstützung gefunden hat.

Der Inhalt des Buches ist in drei Hauptteile gegliedert. Diese befassen sich, da das elektrische Feld an anderer Stelle behandelt ist, 1. mit dem magnetischen Feld in seiner Beziehung zu den elektrischen Strömen, die es hervorrufen, oder wie der Verfasser mit Recht sagt, als einer Seite dieser Ströme, 2. mit den Kraftwirkungen des magnetischen Feldes oder des im magnetischen Zustand sich befindenden Äthers auf materielle Körper, welchen sich, wie es hier geschieht, die Induktion in bewegten Körpern mit Recht zuordnen lässt und 3. mit der Wechselwirkung des elektrischen und des magnetischen Zustandes, also mit den Induktionserscheinungen, die mit einer Veränderung des Magnetfeldes verbunden sind. *Diesselhorst.*

Chemische Grundlagen der Lebensvorgänge. Eine Einführung in biologische Lehrbücher, von Prof. CARL OPPENHEIMER. VII+298 Seiten. Georg Thieme, Leipzig 1933.

Das vorliegende Buch, fast noch mehr eine Ergänzung zu biochemischen als „eine Einführung in biologische Lehrbücher", wie der Untertitel sagt, bringt wesentlich eine Übersicht der neueren und neuesten Entwicklung der Biochemie, während altbekannte Dinge nur kurz referiert werden. Es wendet sich in gleicher Weise an Chemiker, Physiologen und Mediziner und gibt allen die Möglichkeit sich ein gutes Bild der gegenwärtigen Problemlage zu schaffen und ist so ein guter Führer durch die verwirrende Masse neuer Entdeckungen und Hypothesen. Ohne solchen Führer ist es ja heute für den einzelnen nicht leicht, sich in diesem in rapidem Aufschwung befindlichem Gebiet zurechtzufinden. Die klare und angenehme Darstellungsart erleichtert die Lektüre des Buches, das wirklich lebhaft empfohlen werden kann.

Karl Söllner.

The Donnan Equilibria, by T. R. BOLAM, M. Sc. D. Sc. Monographs on Modern Chemistry. 154 Seiten mit zahlreichen Tabellen. G. Bell and Sons, Ltd., London 1932. Preis geb. 9 s.

Diese erste zusammenfassende Darstellung aller der Probleme, die mit dem DONNAN-Gleichgewicht zusammenhängen, ist zu begrüssen; vor allem auch deshalb, weil der Verfasser sich seiner Aufgabe sehr geschickt und mit Anschaulichkeit unterzieht. Den theoretischen Grundlagen folgen zunächst einfache „chemische" Anwendungen, die allerdings zum grösseren Teil kolloidchemischer Natur sind. Daran schliessen sich biologische und technische, den Schluss bilden physikalisch-chemische Anwendungen. Natürlich könnte man sich eine andere, vielleicht zweckmässigere Anordnung denken, da in den drei grossen Kapiteln der Anwendungen immer dieselben Probleme wiederkehren, die unter dem Gesichtspunkt „lyophile und lyophobe Sole" hätten dargestellt werden können. Dann wäre eine etwas grössere, einheitliche Linie zustande gekommen. Dafür sind in der vorliegenden Form aber die einzelnen Kapitel in sich geschlossen und dadurch klar zu überblicken.

Das Literaturverzeichnis erscheint recht vollständig (143 Nummern). Zu Nr. 25 und 26 fehlt im Hinblick auf die Bemerkungen S. 54 über BJERRUMS Arbeit über Chromoxydsol das Zitat von BJERRUMS Arbeit Phil. Mag. (7) **3**, 22. 1927.

Bei den Anwendungen sei noch auf eine von H. FREUNDLICH angegebene hingewiesen: Die Abschätzung des Kolloidäquivalentes aus dem DONNAN-Gleichgewicht.

Im Sinne einer exakten Berichterstattung ist das Werk BOLAMS begrüssenswert und sei den Interessenten (auch den Gegnern dieser Auffassung kolloider Systeme) empfohlen. *A. Kuhn.*